

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

REARRANJO ESTRUTURAL DE PET DURANTE COMPRESSÃO PLANA

ELTON LUIS GASPAROTTO DENARDIN

Tese de Doutorado

Porto Alegre, 2004

A presente tese, feita inteiramente pelo autor, foi realizada no período de Março de 2000 à Agosto de 2004, no Instituto de Química da UFRGS, salvo eventuais agradecimentos que apareçam no texto. Este trabalho esteve sob orientação do Prof. Dr. Dimitrios Samios (IQ/UFRGS).

ELTON LUÍS GASPAROTTO DENARDIN

*Para URSULA*

## AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dimitrios Samios, meus sinceros agradecimentos pela orientação, interesse, amizade e incentivo durante a realização deste trabalho.
- Aos colegas do Laboratório de Instrumentação e Dinâmica Molecular – LINDIM, que já passaram pelo laboratório e aos que ainda estão, pela amizade e troca de idéias.
- Às professoras Nádyá e Clara, pelo carinho, amizade e discussão sobre as técnicas de espalhamento de luz.
- Ao Prof. Paulo Brenner pelas análises de DSC.
- À BRASKEM (ex-OPP Petroquímica – III Pólo Petroquímico – Triunfo/RS) por disponibilizar o sistema de deformação e preparação das amostras injetáveis, especialmente a Ana Paula Azeredo e Jobber Oliveira pelo auxílio na preparação das amostras.
- Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS/Campinas-SP), pelas medidas de SAXS e WAXS e a sua equipe de trabalho pela atenção e colaboração prestada durante a interpretação dos resultados obtidos e pelo Curso de Introdução à técnica de SAXS.
- À Prof. Berence Anina Dedavid, da PUCRS, pela disponibilidade de uso do equipamento de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).
- Aos professores Sérgio Ribeiro Teixeira, Sebastião V. Canevarollo Jr. e Marly A. Maldaner Jacobi, pelas sugestões e avaliações do trabalho durante o exame de qualificação.
- Ao colega Shinichi Tokumoto, pelo fornecimento das amostras e principalmente pelos esclarecimento quanto a utilização do equipamento de tensão-deformação.
- À Giovanna Machado, pela amizade.
- À minha mãe Nilse, pelas palavras de incentivo, carinho e dedicação.
- Aos funcionários do Instituto de Química/UFRGS
- A todos aqueles que, de uma forma ou de outra, colaboraram para que este trabalho fosse realizado.
- Ao CNPq pelo suporte financeiro.
- À minha esposa Ursula, por todos os momentos vividos juntos e por muitos que virão, pelo companheirismo, amizade e amor.

## PRODUÇÃO CIENTÍFICA

Parte deste trabalho foram apresentados nos seguintes **eventos científicos**:

- DENARDIN, E.L.G., MACHADO, G., SAMIOS, D., *Efeito da temperatura de deformação na cristalinidade do PET deformado por compressão uniplanar. Análise através de WAXD*, In: XXVI Congresso Latinoamericano de Química e 27<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Salvador-BA, 2004
- SILVEIRA, I. C. L., DENARDIN, E. L. G., SAMIOS, D., *Implementação da técnica de SALS no estudo de materiais poliméricos semicristalinos*, In: XV Salão de Iniciação Científica da UFRGS, Porto Alegre-RS.,2003.
- SANTOS, E.F., DENARDIN, E. L. G., SAMIOS, D., *Estudo teórico de processos de deformação e relaxação de sistemas poliméricos semicristalinos*, In: XV Salão de Iniciação Científica da UFRGS, Porto Alegre-RS, 2003.
- SILVEIRA, I. C. L., DENARDIN, E. L. G., SAMIOS, D., *Efeito da velocidade de deformação na curva tensão-deformação do PET, submetido a deformação por compressão planar*, In: 26<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas-MG, 2003.
- SILVEIRA, I. C. L., DENARDIN, E. L. G., SAMIOS, D., *Efeito da velocidade de deformação na curva tensão-deformação do PET, submetido a deformação por compressão planar*, In: XI Encontro de Química da Região Sul, Pelotas-RS, 2003.
- SILVEIRA, I. C. L., DENARDIN, E. L. G., SAMIOS, D., *Estudo da velocidade de deformação por compressão uniplanar de PET abaixo da temperatura T<sub>g</sub>*, In: XI Encontro de Química da Região Sul, Pelotas-RS, 2003.
- DENARDIN, E. L. G., SAMIOS, D., MACHADO, G., TEIXEIRA, S. R., *Effect of the Plane-strain compression in the morphology and crystallinity of the PET below T<sub>g</sub>*.

*Analysis by WAXD and TEM* In: Micromat 2002, 2002, Curitiba-PR. Evento de Microscopia e Microanálise no Mercosul, Sinpósio de Metodologias Integradas no Estudo da Biologia, Micromat 2002., Sociedade brasileira de Microscopia e Microanálise. Curitiba – PR, 2002.

- DENARDIN, E. L. G., Tokumoto, S., MACHADO, G., SAMIOS, D., *Estudo da deformação por compressão uniplanar do PET. Efeito da velocidade de deformação na curva tensão-deformação e na cristalinidade*, In: XV Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais - XV CBECIMAT, 2002, Natal - RN.
- DENARDIN, E. L. G., Tokumoto, S., SAMIOS, D., *Efeito da Temperatura no comportamento tensão-deformação apresentado pelo PET submetido a deformação por compressão uniplanar acima e abaixo da T<sub>g</sub>*, In: 25a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas-MG, 2002.
- SILVEIRA, I. C. L., DENARDIN, E. L. G., SAMIOS, D., *Efeito da velocidade de deformação na curva tensão-deformação do Poli(tereftalato de etileno) (PET) amorfo, submetido a compressão uniplanar*, In: XIV Salão de Iniciação Científica da UFRGS, Porto Alegre-RS, 2002.

#### **Eventos científicos: outras participações**

- MACHADO, G., SAMIOS, D., DENARDIN, E. L. G., TEIXEIRA, S. R. *Morphological And Crystalline Changes In Plastically Deformed Isotactic Polypropylene By Wide Angle And Small Angle X-Ray Scattering*, In: XIII Reunião Anual de Usuários do Sincrotron, Campinas-SP, 2003.
- MACHADO, G., VARGAS, T., APPOLLO, J.F.H., DENARDIN, E. L. G., SAMIOS, D., TEIXEIRA, S.R., *Estudo da Morfologia e cristalinidade do i-PP por WAXD e SAXS*, In: XI Encontro de Química da Região Sul, Pelotas-RS, 2003.
- MACHADO, G., DENARDIN, E. L. G., TEIXEIRA, S. R., SAMIOS, D., *Morphological and Crystalline Changes in Plastically Deformed Isotactic Polypropylene by Wide and Small Angle X-Ray Scattering*, In: XV Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais - XV CBECIMAT, Natal - RN, 2002.

- MACHADO, G., DENARDIN, E. L. G., KAIPERS, M., TEIXEIRA, S. R., SAMIOS, D., *Morphological and Crystalline properties of plane-strain compressed isotactic polypropylene*, In: Evento de Microscopia e Microanálise no Mercosul, Sinpósio de Metodologias Integradas no Estudo da Biologia, Micromat 2002, Curitiba- PR, 2002.

#### **Artigos publicados e/ou submetidos**

- Elton Luís Gasparotto Denardin, Shinichi Tokumoto, Dimitrios Samios, *Stress – strain behaviour of Poly(ethylene terephthalate) (PET) during Severe plastic deformation (SPD) by Plane Strain Compression (PSC). Part I: The zero stress – strain temperature*, Acta Rheologica. **(submetido)**

#### **Artigos publicados e/ou submetidos em cooperação com o grupo do laboratório LINDIM**

- G. Machado, E. L.G. Denardin, E. J. Kinast, M.C. Gonçalves, M. A. deLuca, S. R. Teixeira, D. Samios, *Crystalline Properties and Morphological Changes in Plastically Deformed Isotactic Polypropylene Evaluated by X-ray Diffraction and Transmission Electron Microscopy*, European Polymer Journal, 2004 **(Aceito)**
- D. Samios , S. Tokumoto and E. L.G. Denardin, *Investigation of the Severe Plastic Deformation of iPP induced by Plane Strain Compression. Stress-Strain behavior and thermo mechanical properties*, International Journal of Plasticity, 2004 **(Aceito)**.

## ÍNDICE DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| Figura 2.3. 1. Unidade monomérica repetitiva do PET .....   | 5  |
| Figura 2.3. 2. Estrutura do ciclohexanodimetanol (CHDM). .....  | 5  |
| Figura 2.3. 3: Modelo de micela franjada e cela unitária:do PET. ....   | 6  |
| Figura 2.3. 4 Principais planos de deslizamento cristalográficos do PET.....                                    | 7  |
| Figura 2.4. 1: Curva de tensão – deformação típica para termoplásticos dúcteis. ....                            | 9  |
| Figura 2.6.3. 1: Tipos de deformação da fase amorfa em polímeros semicristalinos .....                          | 17 |
| Figura 2.6.3. 2: Desenho ilustrativo de um sistema de deslizamento: plano e direção de deslizamento. ....       | 19 |
| Figura 2.6.3. 3: Rotação de fragmentos de cristal devido ao deslizamento .....                                  | 20 |
| Figura 2.7. 1: Ilustração dos diferentes arranjos entre as fases cristalina e amorfa.....                       | 24 |
| Figura 2.7. 2. Modelo de micela franjada.....   | 23 |
| Figura 2.7. 3. Modelo de cristalização segundo a Teoria das Lamelas .....                                       | 25 |
| Figura 2.9.1: Representação esquemática de DSC. ....  | 29 |
| Figura 2.9. 2 : Curva típica de DSC obtida para materiais poliméricos .....                                     | 30 |
| Figura 2.10. 1: Condição para a difração de raios-X.....  | 33 |
| Figura 2.10.1.1: Medida de cristalinidade a partir de um material 100% amorfo.....                              | 35 |
| Figura 2.10.1.2: Padrão de difração típico de poli(tereftalato de etileno) .....                                | 36 |
| Figura 2.10.2.1: Visão esquemática da montagem experimental de SAXS .....                                       | 41 |
| Figura 2.11. 1: Esquema básico de um Microscópio Eletrônico de Varredura .....                                  | 51 |
| Figura 3.1: Termograma de DSC do PET com tratamento térmico e não-deformado (segunda varredura). ....           | 53 |
| Figura 3.3.1: Vista esquemática do equipamento de deformação por compressão plana “Amplificador de Forças”..... | 55 |
| Figura 3.3.2: Êmbolo e molde em canal utilizado na deformação por compressão plana. ....                        | 57 |
| Figura 3.3.3: Montagem do amplificador de forças no dinamômetro: vistas frontal e lateral.....                  | 58 |
| Figura 3.4.1: Coordenadas adotadas para a deformação por compressão plana do PET. ....                          | 60 |
| Figura 3.4.2: Visão geral do método de preparação dos CP de PET.....  | 61 |
| Figura 3.5.4.1 Visão esquemática das medidas de SAXS e WAXS simultâneas.....                                    | 65 |
| Figura 3.5.4.2: Coordenadas do detetor de SAXS Image Plate.....   | 65 |
| Figura 3.5.4.3: Corte esquemático da imagem digitalizada de SAXS. ....  | 67 |
| Figura 3.5.4.4: Corte esquemático da imagem digitalizada de WAXS .....  | 68 |
| Figura 4. 1 Visão geral das diversas estruturas com suas respectivas dimensões. ....                            | 70 |
| Figura 4.1.1: Termograma de DSC obtido para o PET com tamento térmico e não deformado.....                      | 72 |
| Figura 4.1.2 Curva de tensão –deformação por compressão de amostra de PET com                                   |    |



|   |    |
|---|----|
| tratamento térmico, deformado plasticamente a temperatura de 25 °C, $\phi=0,3$ mm/min e $\sigma_f=625$ MPa.....   | 74 |
| Figura 4.1.3 Curvas de tensão – deformação por compressão de CP de PET sem tratamento térmico, deformados plasticamente em $\phi=0,3$ mm/min, $\sigma_f=625$ MPa e temperaturas de: (A) 25 °C , (B) 50 °C , (C) 60 °C, (D) 90 °C, (E) 100 °C e (F) 110C ..... | 77 |
| Figura 4.1.4: Ampliação da região inicial das curvas tensão-deformação apresentadas na Figura 4.1.3 para CP de PET com tratamento térmico , deformados a diferentes temperaturas .....  | 78 |
| Figura 4.1.5. Curvas de tensão – deformação por compressão de CP de PET com tratamento térmico, deformado plasticamente em $\phi=0,3$ mm/min, $\sigma_f=625$ MPa e temperaturas de: (A) 25 °C , (B) 50 °C , (C) 60 °C, (D) 90 °C, (E) 100 °C e (F) 110C .     | 80 |
| Figura 4.1.6: Ampliação da região inicial das curvas tensão-deformação apresentadas na Figura 4.1.5 para CP de PET com tratamento térmico, deformadas a diferentes temperaturas. ....   | 81 |
| Figura 4.1.7 Curvas de tensão – deformação por compressão de CP de PET sem tratamento térmico, deformado plasticamente em taxas de deformação de 0,3 , 2,7 e 13,5 mm/min, nas temperatura de 25 °C (A, B e C) e 90 °C (D, E e F), $\sigma_f=625$ MPa .....    | 83 |
| Figura 4.1.8 Curvas de tensão – deformação por compressão de CP de PET com tratamento térmico, deformado plasticamente em taxas de deformação de 0,3 , 2,7 e 13,5 mm/min, nas temperatura de 25 °C (A, B e C) e 90 °C (D, E e F), $\sigma_f=625$ MPa .....    | 84 |
| Figura 4.1.1.1: Gráfico tensão <i>versus</i> temperatura de deformação para amostra de PET com tratamento térmico, deformado a diferentes temperaturas, $\phi=0,3$ mm/min e $\sigma_f=625$ MPa .....  | 87 |
| Figura 4.1.1.2: Gráfico tensão <i>versus</i> temperatura de deformação para amostra de PET sem tratamento térmico deformado a diferentes temperaturas, $\phi=0,3$ mm/min e $\sigma_f=625$ MPa .....   | 88 |
| Figura 4.1.1.3: Temperatura a tensão zero ( $T_{\sigma \rightarrow 0}$ ) versus deformação ( $\epsilon\%$ ) do PET com tratamento térmico, para as três diferentes taxas de deformação.....   | 90 |
| Figura 4.1.1.4: Temperatura a tensão zero ( $T_{\sigma \rightarrow 0}$ ) versus deformação (%) do PET sem tratamento térmico, para as três diferentes taxas de deformação.....  | 91 |
| Figura 4.1.2. 1: Típica curva de tensão – deformação obtida por compressão planar .....   | 92 |
| Figura 4.1.2.2: Curvas de deformação versus temperatura de deformação em diferentes tensões para CP de PET com tratamento térmico. $\phi=0,3$ mm/min , $\sigma_f=625$ MPa .....   | 94 |
| Figura 4.1.2.3: Curvas de deformação versus temperatura de deformação em diferentes tensões para amostras de PET sem tratamento térmico. $\phi=0,3$ mm/min , $\sigma_f=625$ MPa .   | 95 |
| Figura 4.1.2.4: Curvas de deformação versus temperatura obtidas através do princípio da superposição tensão-deformação-temperatura de CP de PET com tratamento térmico, $\phi=0,3$ mm/min, $\sigma_f=625$ MPa.....  | 97 |
| Figura 4.1.2. 5: Curvas de deformação versus temperatura obtidas através do princípio da superposição tensão-deformação-temperatura de CP de PET sem tratamento térmico,  |    |

|  |     |
|--|-----|
| $\phi=0,3$ mm/min, $\sigma_f=625$ MPa.....   | 98  |
| Figura 4.1.2.6: Curva tensão versus fator de deslocamento obtida para o PET com tratamento térmico, $\phi=0,3$ mm/min, $\sigma_f=625$ MPa, utilizando como curva referência a tensão de 200 MPa .....  | 100 |
| Figura 4.1.2.7: Curva tensão versus fator de deslocamento obtido para o PET sem tratamento térmico, $\phi=0,3$ mm/min, $\sigma_f=625$ MPa , utilizando como curva referência a tensão de 200 MPa .....   | 100 |
| Figura 4.1.2. 8: Curva mestra de deformação versus temperatura corrigida a tensão zero, para o PET com tratamento térmico.....   | 101 |
| Figura 4.1.2. 9: Curva mestra de deformação versus temperatura corrigida a tensão zero para o PET sem tratamento térmico .....   | 102 |
| Figura 4.3.1: Termogramas de DSC de PET com tratamento térmico não deformado e de CP deformados plasticamente em $\phi=0,3$ mm/min, $\sigma_f =625$ MPa e temperaturas de: (A) não-deformada (B) 25 °C , (C) 50 °C , (D) 60 °C, (E) 90 °C, (F) 100 °C e (G) 110C .....       | 107 |
| Figura 4.3.2: Termograma de DSC de PET sem tratamento térmico não deformado e CP deformados plasticamente em $\phi=0,3$ mm/min, $\sigma_f =625$ MPa e temperaturas de: (A) não-deformada (B) 25 °C , (C) 50 °C , (D) 60 °C, (E) 90 °C, (F) 100 °C e (G) 110C .....           | 108 |
| Figura 4.4.1: Perfil das curvas de WAXD obtidas para CP de PET com tratamento térmico não –deformado e deformado em temperaturas de 25 °C a 110 °C $\phi=0,3$ mm/min, $\sigma_f =625$ MPa .....  | 113 |
| Figura 4.4.2: Planos cristalográficos principais obtidos por WAXD em função da temperatura de deformação para CP de PET com tratamento térmico . .....   | 119 |
| Figura 4.4.3: Perfil das curvas de WAXD obtidas para CP de PET sem tratamento térmico, não deformado e deformado em temperaturas de 25 a 110 °C. $\phi=0,3$ mm/min, $\sigma_f =625$ MPa.....   | 121 |
| Figura 4.5.1: Perfil das curvas de WAXS obtidas para CP de PET com tratamento térmico não –deformado e deformado a diferentes temperaturas em $\phi=0,3$ mm/min, $\sigma_f =625$ MPa A= não deformado, B=25 °C, C= 50 °C , D= 60 °C , E=90 °C , F= 100 °C , G=110 °C .....   | 125 |
| Figura 4.5.2: Planos cristalográficos principais obtidos por WAXS em função da temperatura de deformação para CP de PET com tratamento térmico . .....   | 128 |
| Figura 4.5.3: Perfil das curvas de WAXS obtidas para CP de PET sem tratamento térmico não –deformado e deformado a diferentes temperaturas em $\phi=0,3$ mm/min, $\sigma_f =625$ MPa A= não deformado, B=25 °C, C= 50 °C , D= 60 °C , E=90 °C , F= 100 °C , G=110 °C .....   | 131 |
| Figura 4.6.1: Perfil das imagens de SAXS obtidas para CP de PET com tratamento térmico não deformado e deformado a diferentes temperaturas. em $\phi=0,3$ mm/min, $\sigma_f =625$ MPa, A= não deformado, B=25 °C , C= 50 °C , D= 60 °C , E=90 °C, F= 100 °C , G= 110 °C..... | 135 |
| Figura 4.6.2: Perfil das curvas de SAXS (corte equatorial (E) e meridional (M)), obtido para os CP de PET com tratamento térmico, deformado a diferentes temperaturas. 1= não-deformado, 2=25 °C, 3=50 °C, 4=60 °C, 5=90 °C, 6= 100 °C e 7= 110 °C.....                      | 137 |
| Figura 4.6.3: Modelo proposto para a orientação lamelar do PET submetido a deformação por  |     |

|   |     |
|---|-----|
| compressão plana.....   | 140 |
| Figura 4.6.4: Constante de Porod ( $K_p$ ) de CP de PET com tratamento térmico apresentados na figura 4.6.1 .....   | 144 |
| Figura 4.6. 5: Invariante Q dos CP de PET com tratamento térmico apresentados na figura 4.6.1.....  | 144 |
| Figura 4.6.6: Perfil das imagens de SAXS obtidas para CP de PET com tratamento térmico deformado a diferente tensão final ( $\sigma_f$ ). Temperaturas de deformação = 25 °C ( (A) 156 MPa, (B) 390 MPa, (C) 625 MPa), e 90 °C ((D) 156 MPa, (E) 390 MPa, (F) 625 MPa). Taxa de deformação = 2,7 mm/min. .... | 146 |
| Figura 4.6.7: Curvas de tensão-deformação para CP de PET com tratamento térmico deformados a diferentes tensões finais, T=25 °C (A= 156 MPa, B=390 MPa, C= 625 MPa), T=90 °C (D=156 MPa, E=390 MPa, F=625 MPa), $\phi= 2,7$ mm/min.....   | 147 |
| Figura 4.6.8 : Perfil das curvas de SAXS (corte equatorial (E) e meridional (M)), obtido para CP de PET com tratamento térmico, deformado a diferentes tensões finais, T=25 °C (1=156 MPa, 2= 390 MPa, 3= 625 MPa), $\phi= 2,7$ mm/min.....   | 149 |
| Figura 4.6.9: Perfil das curvas de SAXS (corte equatorial (E) e meridional (M)), obtido para CP de PET com tratamento térmico, deformado a diferentes tensões finais, T=90 °C (1=156 MPa, 2= 390 MPa, 3= 625 MPa), $\phi= 2,7$ mm/min.....  | 150 |
| Figura 4.6. 10: Constante de Porod ( $K_p$ ) de CP de PET com tratamento térmico, deformado a diferentes tensões finais aplicada. $\phi=2,7$ mm/min, T=25 °C.....   | 152 |
| Figura 4.6.11: Invariante Q de CP de PET com tratamento térmico, deformado a diferentes tensões finais aplicada. $\phi=2,7$ mm/min, T=25 °C.....  | 153 |
| Figura 4.6.12: Constante de Porod ( $K_p$ ) de CP de PET com tratamento térmico, deformado a diferentes tensões finais aplicada. $\phi=2,7$ mm/min, T=90 °C.....  | 154 |
| Figura 4.6.13: Invariante Q de CP de PET com tratamento térmico, deformado a diferentes tensões finais aplicada. $\phi=2,7$ mm/min, T=90 °C.....  | 154 |
| Figura 4.8.1: Micrografias de MEV obtidas por fratura criogênica para amostras de PET com tratamento térmico, não-deformada (A), deformada a T=25 °C (B) e T=110 °C (C). $\phi=0,3$ mm/min e $\sigma_f=625$ MPa .....   | 158 |
| Figura 4.8. 2: Micrografias de MEV obtidas por fratura criogênica para amostras de PET sem tratamento térmico, não-deformada (A), deformada a T=25 °C (B) e T=110 °C (C). $\phi=0,3$ mm/min e $\sigma_f=625$ MPa .....  | 159 |

## ÍNDICE DE TABELAS

|   |     |
|---|-----|
| Tabela 3. 1: Características do poli(tereftalato de etileno).....   | 53  |
| Tabela 4.1.1: Caracterização via DSC de CP de PET deformados por compressão plana   | 72  |
| Tabela 4.1.2: Condições de deformação de CP de PET deformados por compressão plana ...  | 75  |
| Tabela 4.3.1:Caracterização físico-química e cálculo da cristalinidade de CP de PET sem tratamento térmico (A) e com tratamento térmico (B), $\dot{\phi}=0,3$ mm/min, $\sigma_f=625$ MPa, obtida através da técnica de DSC.....               | 109 |
| Tabela 4.4.1: Principais Reflexões de Bragg (Planos cristalográficos) obtidos para o PET com e sem tratamento térmico .....   | 112 |
| Tabela 4.4.2: Cristalinidade aparente de CP de PET com tratamento térmico (A) e sem tratamento térmico (B), $\dot{\phi}= 0.3$ mm/min, $\sigma_f =625$ MPa, obtidas através da técnica de difração de raios-X a alto ângulo (WAXD) .....       | 123 |
| Tabela 4.5.1: Medida da cristalinidade aparente do PET com tratamento térmico (A) e sem tratamento térmico (B) $\dot{\phi}= 0.3$ mm/min, $\sigma_f =625$ MPa, obtidas através da técnica de espalhamento de raios-X a alto ângulo (WAXS)..... | 132 |
| Tabela 4.6.1: Valores de $q_{m\acute{a}x}$ e período longo lamelar de CP de PET com tratamento térmico, deformado em diferentes temperaturas, obtido dos perfís de SAXS em corte equatorial (A) e meridional (B).....                         | 141 |
| Tabela 4.6.2 : Espessura lamelar do cristal e do amorfo do PET com tratamento térmico antes e após deformação.....  | 142 |
| Tabela 4.6.3: Valores de $q_{m\acute{a}x}$ e período longo lamelar de CP de PET com tratamento térmico deformado a diferentes tensões finais em temperaturas de 25 °C e 90 °C.....  | 151 |

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

$a_T$  = fator de deslocamento

APET = PET amorfo

$A_a$  = área sob o halo amorfo

$A_c$  = áreas correspondentes a frações cristalinas

B = módulo em massa

$C_p$  = Capacidade térmica à pressão constante

CPET = PET cristalino

CHDM= ciclohexanodimetanol

d = densidade

d = espessura

$D^*$  = dimensão das heterogeneidades denominadas centros espalhadores

D= distância da amostra ao detetor

$d_{hkl}$  = espaçamento interlamelar

$d_a$  = espessura média da camada amorfa

$d_c$  = espessura média do cristal

DSC = Calorimetria Exploratória Diferencial

d = distância entre planos paralelos

E = módulo de Young

F = fator de estrutura

F = Força (empuxo)

$F(q)$  = amplitude da onda espalhada em uma dada direção

G = módulo de cisalhamento

$I_o$  = intensidade de luz incidente

$I_T$  = intensidade de luz transmitida

I = intensidade espalhada

$I_{(cal)}$  = intensidades calculadas

$I_{(obs)}$  = intensidades observadas

$I_a$  = intensidade da amostra

$I_p$  = intensidade do parasita

$I_o(qR)$  = curva de espalhamento de uma partícula única

$(I_a)_o$  = intensidade de espalhamento do halo amorfo para amostra completamente amorfa

(I<sub>c</sub>)<sub>o</sub> = intensidade de espalhamento referente à fase cristalina para amostra completamente cristalina

I<sub>a</sub> = intensidade de espalhamento do halo amorfo

I<sub>b(q)</sub> = intensidade de espalhamento do background

I<sub>c</sub> = intensidade de espalhamento referente à fase cristalina

K<sub>p</sub> = Constante de Porod

L = período longo lamelar

L<sub>f</sub> = dimensão final da amostra

L<sub>i</sub> = dimensão inicial da amostra

m<sup>2</sup>(R) = poder espalhador de cada partícula

M<sub>w</sub> = Massa molar ponderal média

MEV = Microscopia Eletrônica de Varredura

MPa = Mega Pascal

M<sub>w</sub> = massa molar ponderal média

n = número inteiro na equação de Bragg que define a ordem de difração

(N(R)) = distribuição de tamanhos de partículas

N(R)dR = fração de partículas com dimensões entre R+dR

N<sub>Io<sub>a</sub></sub> = contagens de fótons para a amostra

N<sub>Io<sub>p</sub></sub> = contagens de fótons para o parasita

OPET = PET orientado

PS = peso da amostra na panela superior do sistema de densidade

PA = peso do sistema de medidas de densidade

PI = peso da amostra e sistema de densidade subverso

PET = Poli(tereftalato de etileno)

P(R) = função distribuição

q = vetor de espalhamento

q<sub>max</sub> = valor que corresponde ao máximo de intensidade de espalhamento

Q = fator denominado Invariante

r = raio

R<sub>g</sub> = raio de giro da partícula ou raio de giração

S = área superficial total dos centros espalhadores para um sistema bifásico

s = vetores unitários na direção dos feixes difratados

s<sub>0</sub> = vetores unitários na direção dos feixes incidentes

SAXS = Espalhamento de Raios-X em ângulo baixo (Small Angle X-Ray Scattering)

SLS = Espalhamento de luz estático ( Static Light Scattering)

$s(\vec{r})$  = fator de forma

TD = temperatura de deformação

$T_{\sigma \rightarrow 0}$  = temperatura à tensão zero

$T_{\sigma \rightarrow 0, \varepsilon \rightarrow 0}$  = temperatura à tensão e deformação zero

$T_m^0$  = temperatura de fusão do cristal de espessura infinita

T = temperatura (°C)

Ta = temperatura de recozimento (°C)

Tc = temperatura de cristalização (°C)

Tg = temperatura de transição vítrea (°C)

Tm = temperatura de fusão cristalina (°C)

WAXS – Espalhamento de Raios-X em ângulo alto (Wide Angle X-ray Scattering)

WAXD – Difração de Raios-X em ângulo alto (Wide Angle X-ray Diffraction)

Xa = fração amorfa

Xc = fração cristalina

$X_c^p$  ou Xcr = grau de cristalinidade (%)

Xcr<sub>(ap)</sub> = cristalinidade aparente obtida por WAXS e WAXD

X ou DF = direção de fluxo de escoamento

Y ou DT = direção transversal (direção limitada pelas bordas da câmara)

Z ou DC = direção de compressão

$\varepsilon$  % ou  $\varepsilon$  = deformação de compressão (%)

$\sigma^*$  = largura da interface

$\sigma$  = tensão (MPa)

$\sigma_{ref}$  = tensão referência

$\sigma_f$  = tensão final aplicada

$\varphi_1$  = volume da fração da fase 1, de densidade eletrônica  $\rho_1$

$\varphi_2$  = volume da fração da fase 2, de densidade eletrônica  $\rho_2$

$\theta$  = ângulo de difração de Bragg

$\eta$  = viscosidade

$\lambda$  = comprimento de onda da radiação incidente

$\rho_{am}$  = densidade medida para a amostra

$\rho_a$  = densidade do PET 100 amorfo

$\rho_c$  = densidade do PET 100% cristalino

$\bar{\rho}$  = densidade eletrônica de uma matriz homogênea

$\rho(r)$  = densidade eletrônica

$\Delta\rho(\vec{r})$  = diferença entre as densidades eletrônicas da partícula e da matriz homogênea.

$\gamma(r)$  = função de auto-correlação

$\phi$  = taxa de deformação (mm/min)

$\Delta H_c$  = entalpia ou calor de cristalização

$\Delta H_m$  = entalpia de fusão

$\Delta H_{T_m}$  = entalpia de fusão da amostra

$\Delta H_{T_c}$  = entalpia de cristalização da amostra

$\Delta H_{100}$  = entalpia do PET 100% cristalino

$\Omega(\vec{q})$  = transformada de Fourier da diferença das densidades eletrônicas

$\Sigma(\vec{q})$  = transformada de Fourier do fator de forma



## RESUMO

As características da tensão – deformação do Poli(tereftalato de etileno) (PET) durante o processo de deformação por compressão plana tem sido estudadas. Amostras de PET com e sem tratamento térmico obtidas por injeção foram deformadas a diferentes temperaturas de deformação, abaixo e acima da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) utilizando diferentes taxas de deformação e tensões finais aplicadas. O comportamento mecânico foi analisado através das curvas de tensão – deformação obtidas por deformação por compressão plana usando equipamento específico chamado “Amplificador de Forças” conectado a um equipamento INSTRON. A morfologia e a cristalinidade aparente foram investigadas usando as técnicas de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), densidade, Difração de Raios-X em Alto Ângulo (WAXD), Espalhamento de Raios-X em Alto Ângulo (WAXS), Espalhamento de Raios-X em Baixo Ângulo (SAXS) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Os resultados tem mostrado que as propriedades dos materiais após deformação são fortemente relacionadas a temperatura de deformação, taxa de deformação e tensão final aplicada em ambas as regiões, vítrea e elastomérica. As modificações morfológicas do material tem sido analisadas em micro e nano escalas incluindo mudanças de cristalinidade e orientação em nível esferulítico e lamelar.

## **ABSTRACT**

The stress – strain characteristics of Poli(ethylene terephthalate) (PET) during the deformation process by plane strain compression have been studied. Annealed and non-annealed PET samples obtained by injection were deformed at different strain temperatures, below and above T<sub>g</sub> Transition using different strain rates and final applied stresses. The mechanical behaviour was analysed by the stress–strain curves through plane strain compression performed by using the specific device "Amplificador de Forças" (Force Amplifier) connected to INSTRON equipment. The morphology and the apparent crystallinity were investigated using Differential Scanning Calorimetry (DSC), Density, Wide Angle X-Ray Diffraction (WAXD), Wide Angle X-Ray Scattering (WAXS), Small Angle X-Ray Scattering (SAXS) and Scanning Electron Microscopy (SEM) techniques. The results have shown that the material properties after deformation are strongly related to the strain temperature, strain rates and final stress applied in both, glass and rubbery regions. The morphology modifications of the material have been evaluated in micro and nano scales including crystallinity and orientations changes in spherulitic and lamellae levels.

## ÍNDICE GERAL

|  |       |
|--|-------|
| AGRADECIMENTOS.....  | IV    |
| PRODUÇÃO CIENTÍFICA.....   | V     |
| ÍNDICE DE FIGURAS.....   | VIII  |
| ÍNDICE DE TABELAS .....  | XII   |
| LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS .....   | XIII  |
| RESUMO .....   | XVII  |
| ABSTRACT.....  | XVIII |
| 1. INTRODUÇÃO.....   | 1     |
| 2. ESTADO DA ARTE .....  | 4     |
| 2.1. O POLI(TEREFTALATO DE ETILENO).....   | 4     |
| 2.2. CARACTERÍSTICAS .....   | 4     |
| 2.3. ESTRUTURA.....  | 4     |
| 2.4. PROPRIEDADES MECÂNICAS: COMPORTAMENTO TENSÃO-<br>DEFORMAÇÃO DE POLÍMEROS..... | 8     |
| 2.5. TIPOS DE DEFORMAÇÃO.....  | 11    |
| 2.6. RESISTÊNCIA E RIGIDEZ DE SISTEMAS POLIMÉRICOS<br>CRISTALINOS.....             | 12    |
| 2.6.1. RIGIDEZ DE POLÍMEROS .....  | 13    |
| 2.6.2. RESISTÊNCIA MECÂNICA DE POLÍMEROS SEMICRISTALINOS                           | 15    |
| 2.6.3. DEFORMAÇÃO DE POLÍMEROS CRISTALINOS.....                                    | 16    |
| 2.7. MORFOLOGIA .....  | 22    |
| 2.7.1. TRATAMENTO TÉRMICO .....  | 25    |
| 2.8. AVALIAÇÃO DA CRISTALINIDADE POR DENSIDADE .....                               | 26    |
| 2.9. ANÁLISE POR CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL<br>(DSC).....               | 28    |

|   |    |
|---|----|
| 2.10. DIFRAÇÃO DE RAIOS- X A ALTO ÂNGULO (WAXD).....  | 31 |
| 2.10.1. ESTUDO DA CRISTALINIDADE APARENTE DO PET ATRAVÉS DAS<br>TÉCNICAS DE DIFRAÇÃO E ESPALHAMENTO DE RAIOS – X A ALTO ÂNGULO<br>..... | 33 |
| 2.10.2. ESPALHAMENTO DE RAIOS- X A ALTO ÂNGULO (WAXS) E BAIXO<br>ÂNGULO (SAXS) USANDO LUZ SÍNCROTRON.....                               | 36 |
| 2.10.3. ESPALHAMENTO DE RAIO-X A ALTO ÂNGULO (WAXS)<br>UTILIZANDO GEOMETRIA DEBYE - SCHERRER.....                                       | 37 |
| 2.10.4. ESPALHAMENTO DE RAIO-X EM BAIXO ÂNGULO – SAXS .....   | 38 |
| 2.10.4.1. ASPECTOS DA TEORIA DE SAXS .....  | 39 |
| 2.10.4.2. APROXIMAÇÃO DE GUINIER .....  | 44 |
| 2.10.4.3. APROXIMAÇÃO DE POROD .....  | 46 |
| 2.10.4.4. TRATAMENTO DOS DADOS DE ESPALHAMENTO DE RAIOS- X A<br>BAIXO ÂNGULO (SAXS) PARA DETERMINAÇÃO DA ESPESSURA LAMELAR<br>.....     | 47 |
| 2.11. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA: PRINCÍPIOS<br>FÍSICOS E APLICAÇÕES .....   | 50 |
| 3. MATERIAIS E MÉTODOS .....  | 53 |
| 3.1 MOLDAGEM DO MATERIAL.....   | 54 |
| 3.2. TRATAMENTO TÉRMICO .....   | 54 |
| 3.3. DISPOSITIVO DE COMPRESSÃO E MOLDE.....   | 54 |
| 3.4. PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA .....   | 59 |
| 3.5. METODOLOGIA PARA ANÁLISE DOS CORPOS DE PROVA APÓS<br>DEFORMAÇÃO POR COMPRESSÃO PLANA .....   | 62 |
| 3.5.1. MEDIDAS DE DENSIDADE.....  | 62 |
| 3.5.2. CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC).....   | 63 |
| 3.5.3. DIFRAÇÃO DE RAIOS - X (WAXD) .....   | 64 |
| 3.5.4. MEDIDAS SIMULTÂNEAS POR ESPALHAMENTO DE RAIOS-X A  |    |

|   |            |
|---|------------|
| <b>ALTO ÂNGULO (WAXS) E ESPALHAMENTO DE RAIOS-X A BAIXO ÂNGULO (SAXS).</b> .....  | <b>64</b>  |
| <b>3.5.5. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)</b> .....   | <b>68</b>  |
| <b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....   | <b>69</b>  |
| <b>4.1. COMPORTAMENTO MECÂNICO</b> .....  | <b>70</b>  |
| <b>4.1.1. ANÁLISE DA TEMPERATURA PARA ESCOAMENTO COM DEFORMAÇÃO E TENSÃO ZERO</b> .....                                 | <b>86</b>  |
| <b>4.1.2. SUPERPOSIÇÃO TENSÃO - DEFORMAÇÃO</b> .....  | <b>92</b>  |
| <b>4.2. ANÁLISE DA CRISTALINIDADE ATRAVÉS DE MEDIDAS DE DENSIDADE</b> .....   | <b>104</b> |
| <b>4.3. ANÁLISE DO COMPORTAMENTO TÉRMICO ATRAVÉS DE DSC</b>   | <b>106</b> |
| <b>4.4. ANÁLISE MORFOLÓGICA VIA DIFRAÇÃO DE RAIOS-X A ALTO ÂNGULO (WAXD)</b> .....                                      | <b>112</b> |
| <b>4.5. ANÁLISE MORFOLÓGICA VIA ESPALHAMENTO DE RAIOS-X A ALTO ÂNGULO (WAXS)</b> .....                                  | <b>124</b> |
| <b>4.6. ANÁLISE MORFOLÓGICA ATRAVÉS DA TÉCNICA DE ESPALHAMENTO DE RAIOS-X À BAIXO ÂNGULO (SAXS)</b> .....               | <b>134</b> |
| <b>4.6.1. DIFERENTE TENSÃO MÁXIMA APLICADA</b> .....  | <b>145</b> |
| <b>4.7. AVALIAÇÃO DOS RESULTADOS DE CRISTALINIDADE DO PET OBTIDOS PELAS DIFERENTES TÉCNICAS</b> .....                   | <b>155</b> |
| <b>4.8 AVALIAÇÃO DA MORFOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE FRATURA DO PET ATRAVÉS DA MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)</b> | <b>156</b> |
| <b>5. CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....  | <b>160</b> |
| <b>6. CONCLUSÕES</b> .....  | <b>161</b> |
| <b>7. TRABALHOS FUTUROS</b> .....   | <b>162</b> |
| <b>8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....  | <b>163</b> |

# 1.INTRODUÇÃO

O estudo de materiais poliméricos semicristalinos submetidos a grandes deformações é de grande importância tecnológica devido a sua relação com as condições de processabilidade que afetam a sua morfologia e conseqüentemente suas propriedades físico – químicas e mecânicas.

O presente estudo envolve a investigação sobre as relações existentes entre a estrutura e as propriedades dos materiais. A estrutura de um material refere-se usualmente ao rearranjo interno de seus componentes, desde o nível atômico até o nível macroscópico de seus elementos estruturais. As propriedades são características do material em termos do tipo e da magnitude de sua resposta frente a um determinado estímulo específico que lhe é imposto. O avanço no entendimento deste binômio estrutura – propriedade freqüentemente representa um fator, precursor para o desenvolvimento de novas tecnologias.

Dentre os inúmeros materiais poliméricos, o Poli(tereftalato de etileno) (PET) tem ocupado uma importante posição no que diz respeito a aplicações tecnológicas, principalmente na forma de filmes e fibras. Devido a ampla faixa de cristalinidade, de massa molar encontrados para esse material permitindo diversas aplicações, o interesse pelo estudo de sua estrutura e propriedades tem sido muito exploradas, tanto para a área científica<sup>1,2</sup> quanto para a área tecnológica<sup>3,4</sup>

A organização estrutural de um material polimérico semicristalino envolve desde estados completamente aleatórios até estados com diferentes níveis de ordenamento. A organização do material semicristalino, nesses diferentes níveis estruturais, pode ser vista mais simplificada pelo modelo de duas fases. Neste modelo, admite-se a existência de duas regiões distintas, uma cristalina e outra amorfa. A região cristalina é definida por estruturas regulares em diferentes níveis estruturais, e a região amorfa por uma morfologia completamente aleatória<sup>5, 6</sup>. Apesar desse modelo se aplicar bem para muitos casos, tem falhado para descrever o comportamento de diversos materiais semicristalinos<sup>7, 8</sup>.

O estudo de materiais poliméricos semicristalinos como PVDF, PTFE, PEAD e i-PP deformados por compressão plana, vem desde 1989 sendo desenvolvido pelo Laboratório de Instrumentação e Dinâmica Molecular (LINDIM / IQ / UFRGS), sob orientação do Professor Dimitrios Samios<sup>9, 10, 11, 12</sup>. Estes materiais foram deformados entre a temperatura de transição vítrea (Tg) e a temperatura de fusão (Tm), demonstrando que os materiais sofrem modificações microestruturais com a deformação. Alterações dos parâmetros termodinâmicos com as

deformações como a capacidade calorífica e, especialmente, o comportamento e o efeito da memória dos polímeros semicristalinos foram bastante explorados<sup>13, 14, 15, 16</sup>.

Dentro desta linha de pesquisa que envolve o estudo de grandes deformações em polímeros semicristalinos, ocasionada pela deformação por compressão plana, o tema deste trabalho de doutorado tem por objetivo contribuir para um maior conhecimento e esclarecimento do comportamento mecânico e morfológico do PET submetido a este tipo de deformação. A escolha do PET deve-se a sua grande aplicabilidade e a possibilidade de estudar um polímero semicristalino deformado plasticamente em temperaturas abaixo da  $T_g$  (região vítrea), além das temperaturas acima da  $T_g$  (região elastomérica). Estes aspectos serão analisados através de diferentes processos: deformação plástica plana por compressão em material injetado com tratamento térmico e sem tratamento térmico. Entre os parâmetros de análise utilizados está a temperatura de deformação (TD), a taxa de deformação ( $\phi$ ) e a tensão final aplicada ( $\sigma_f$ ).

A relação entre estrutura e propriedades destes sistemas procura ser melhor compreendida através do estudo sistemático de sua resposta a estes diferentes estímulos externos.

**Os principais objetivos do presente trabalho são dois:**

**A) Avaliar o comportamento do PET durante o processo de deformação usando a instrumentação adequada, a qual permite a obtenção de curvas tensão *versus* deformação, usando como variáveis experimentais:**

**A.1) corpos de prova de PET obtidos via injeção sem tratamento térmico e com tratamento térmico;**

**A.2) temperaturas de deformação que permitem o estudo nas regiões acima e abaixo da temperatura de transição vítrea;**

**A.3) diferentes taxas de deformação;**

**A.4) diferentes valores de tensão final.**

**B) Analisar e avaliar a morfologia das corpos de prova obtidas após o processo de deformação, permitindo um aprofundamento no processo de deformação e suas consequências nas características morfológicas do material.**

Para este objetivo foram utilizadas as técnicas: calorimetria exploratória diferencial (DSC), medidas de densidade, difração de raios-X a alto ângulo (WAXD), espalhamento de raios-X a alto ângulo (WAXS), espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS) e microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Esta introdução, constitui o **capítulo 1** do presente trabalho. Os demais capítulos foram divididos na seguinte forma:

- **Capítulo 2:** *Aspectos Teóricos* – informações sobre o PET, suas características morfológicas e estruturais, aspectos relacionados com a cristalinidade, revisão bibliográfica sobre estudos relacionados com este trabalho. Revisão sobre as técnicas de análise utilizadas e suas relações com o estudo da morfologia e aspectos mecânicos;
- **Capítulo 3:** *Materiais e métodos:* apresenta os materiais e os procedimentos experimentais empregados, desde as características iniciais das corpos de prova, condições de tratamento a que foram submetidos, técnicas de análise utilizada e condições em que foram realizadas.
- **Capítulo 4:** *Resultados e discussão:* apresenta os resultados obtidos durante o período deste trabalho, conforme as diferentes técnicas e estudos empregados para analisar as mudanças mecânicas e morfológicas induzidas nos materiais.
- **Capítulo 5:** *Conclusões:* apresenta as principais conclusões obtidas no desenvolvimento deste trabalho.
- **Capítulo 6:** *Referências bibliográficas:* apresenta as referências bibliográficas utilizadas neste trabalho.



## **2. ESTADO DA ARTE**

### **2.1. O POLI(TEREFTALATO DE ETILENO)**

O poli(tereftalato de etileno) (PET), objeto deste estudo, foi produzido pela primeira vez em 1941 por J.R. Whinfield e J.T. Dickson (Calico Printers Association), sendo lançado com o nome comercial de Terylene<sup>17</sup>.

### **2.2 CARACTERÍSTICAS<sup>18</sup>**

As macromoléculas de PET (o chamado homopolímero) constituem-se de unidades repetitivas do tereftalato de etileno. Nos polímeros comerciais, 130 a 155 unidades desse mero constituem uma macromolécula típica de PET. O PET homopolímero cristaliza com facilidade, prejudicando a transparência do polímero necessária para algumas aplicações, como garrafas. Para se evitar esse problema as condições de processamento têm de ser muito precisas. Por isso, o PET homopolímero não é muito usado, principalmente. Prefere-se usar copolímeros de PET, os quais se cristalizam mais lentamente, facilitando as condições de transformação para se obter um produto com boa transparência. As macromoléculas dos copolímeros de PET contém outros meros além do tereftalato de etileno.

Alguns copolímeros de PET apresentam macromoléculas formadas pela repetição de dois meros: ciclohexanodimetanol e ácido tereftálico; etilenoglicol e ácido isoftálico. Eles estão distribuídos aleatoriamente ao longo da macromolécula, dificultando a cristalização do polímero e favorecendo sua transparência. Este tipo de copolímero é especialmente adequado para moldagem por injeção sob curtos tempos de ciclo, como peças em geral, pré-formas, etc. O PET apresenta algumas designações: OPET (PET orientado), APET (PET amorfo) e CPET (PET cristalino)

### **2.3. ESTRUTURA**

O material utilizado neste estudo é um copolímero de PET (homopolímero) e ciclohexanodimetanol (CHDM) (aproximadamente 1,5%)<sup>19, 20</sup>. Devido ao baixo percentual de comonômero utilizado neste material, ele é caracterizado como um homopolímero. Apresenta como unidade monomérica repetitiva a estrutura apresentada na Figura 2.3.1. e para o CHDM a Figura 2.3.2.

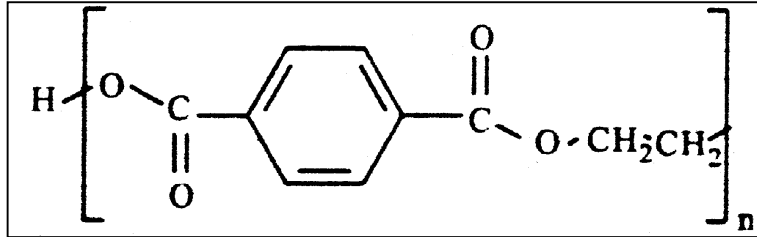


Figura 2.3. 1. unidade monomérica repetitiva do PET

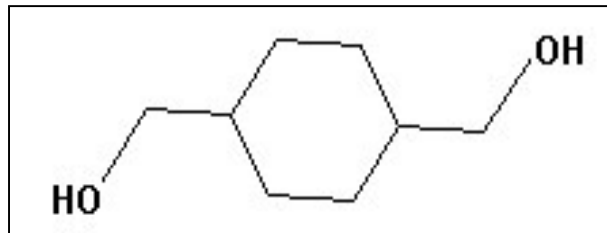
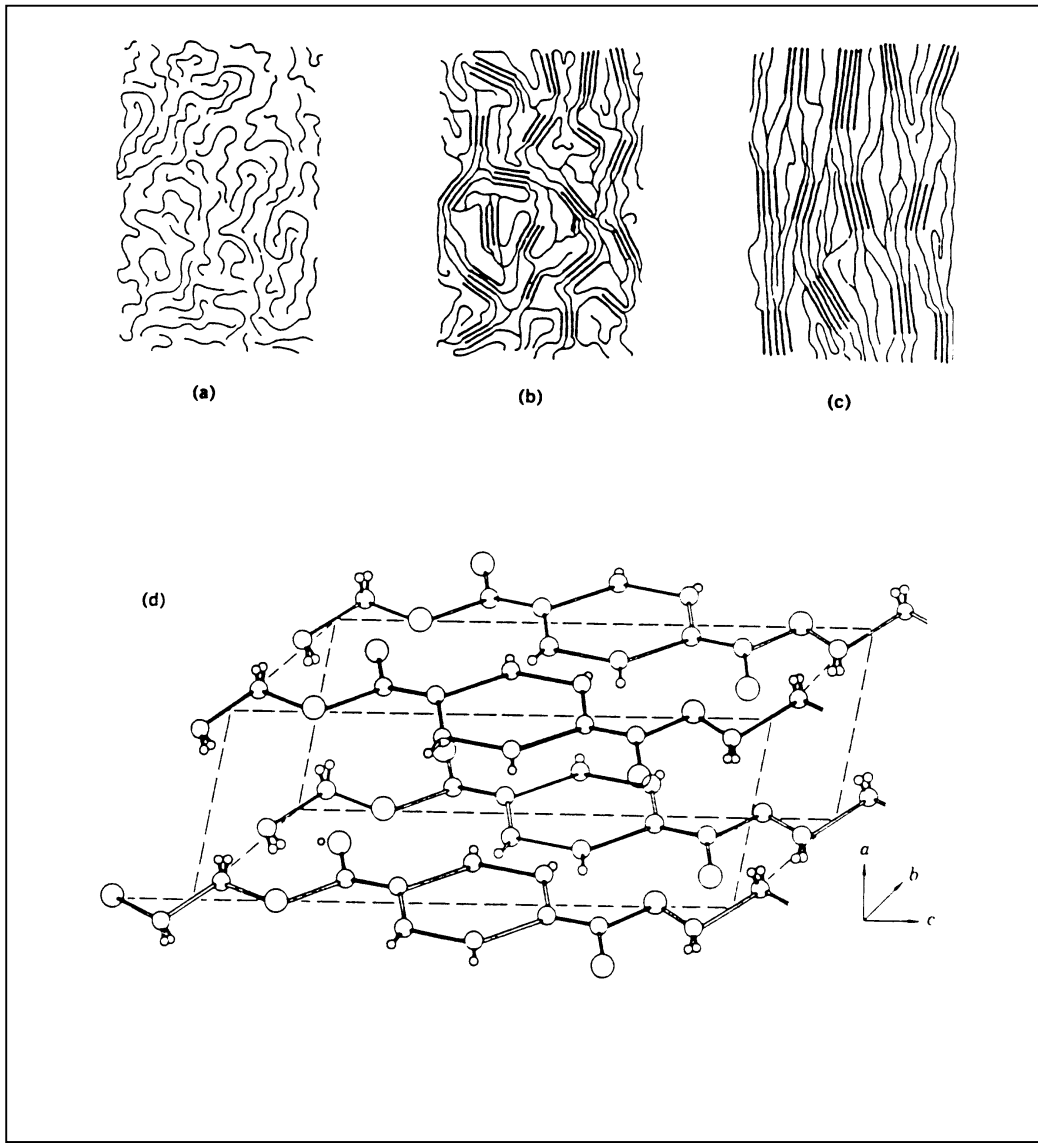


Figura 2.3. 2. Estrutura do ciclohexanodimetanol (CHDM).

A morfologia do PET é descrita através do modelo de micelas franjadas, onde o polímero existe em um sistema imperfeito de duas fases de domínios cristalinos e amorfos interconectados como apresentado na Figura 2.3.3<sup>21</sup>



**Figura 2.3. 3:** Modelo de micela franjada e cela unitária: a) cadeias aleatórias; b) estrutura semicristalina (cristalitos) orientada aleatoriamente; c) estrutura semicristalina orientada uniaxialmente; d) célula triclínica com  $a=0,456$  nm,  $b=0,594$  nm;  $c=1,075$  nm; densidade do cristal:  $1,455$  g/cm<sup>3</sup>; densidade do amorfo= $1,333$  g/cm<sup>3</sup>.<sup>21, 22</sup>

A forma como os domínios amorfo e cristalino estão distribuídos no polímero sólido é dependente das tensões e temperaturas usadas durante o processamento. Os parâmetros importantes são a percentagem da estrutura cristalina existente nos domínios cristalinos e a direção dos eixos da cadeia molecular e eixo do cristal.

Os principais planos cristalográficos existentes no PET são apresentados na Figura 2.3.4

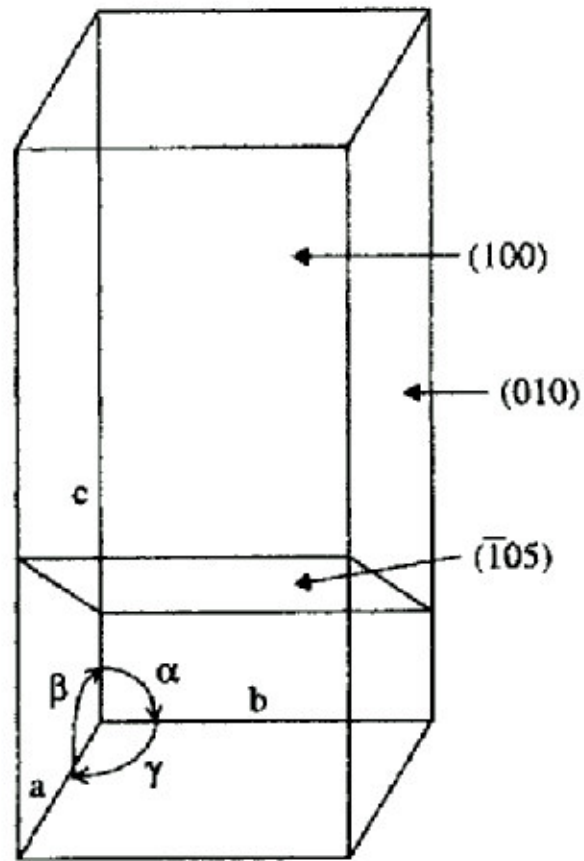


Figura 2.3. 4. Principais planos de deslizamento cristalográficos do PET.<sup>23</sup>

## 2.4. PROPRIEDADES MECÂNICAS: COMPORTAMENTO TENSÃO-DEFORMAÇÃO DE POLÍMEROS

As propriedades mecânicas dos materiais são importantes em aplicações. Quando uma força mecânica é aplicada a um material, a deformação do material é descrita em termos de seu comportamento tensão – deformação (do inglês *stress – strain*)<sup>24</sup>. O comportamento tensão – deformação quantifica a tensão (carga mecânica),  $\sigma$ , requerida para atingir uma certa quantidade de deformação (ou deslocamento)  $\epsilon$ , como uma função de deformação  $\epsilon$  e variáveis como temperatura T e taxa de deformação,  $\dot{\phi}$ .

A tensão tem dimensão de força por área, isto é, pressão sendo expressa em megapascal (MPa) ou  $\text{N/mm}^2$ . Diferentes tipos de deformações podem ser usados para avaliar as propriedades mecânicas de materiais poliméricos. Tração uniaxial, compressão uniaxial, deformação por compressão plana e cisalhamento são alguns dos mais importantes tipos de deformação. Cada tipo de teste cria uma tensão diferente em direção aos três principais eixos do material durante a deformação. Alguns tipos de comportamento tensão – deformação, são demonstrados pelo material, dependendo de suas propriedades intrínsecas, condições de preparação, processamento e condições de teste. Por exemplo, o comportamento tensão – deformação de polímeros amorfos elastoméricos (teste em temperaturas acima da  $T_g$ ) de um material é diferente do comportamento tensão – deformação de polímeros amorfos vítreos (temperaturas de teste abaixo da  $T_g$ ).

Pode-se dividir o comportamento tensão – deformação em duas categorias: pequenas e grandes deformações. Para pequenas deformações o *Módulo de elasticidade* é uma das mais importantes propriedades mecânicas, quantificando a resistência do material à deformação mecânica, no limite de deformação infinitamente pequena. Existem três principais tipos de *módulos*. O módulo em massa B, que é a resistência do material a uma compressão isotrópica (pressão). O módulo de Young E, que fornece a resistência do material frente a uma tração uniaxial (estiramento). O módulo de cisalhamento G, que mede a resistência do material a deformação por cisalhamento. Cada tipo de módulo é determinado em termos de tensão  $\sigma$  requerida para deformar um material de uma deformação  $\epsilon$  no limite de uma deformação infinitamente pequena de um tipo quantificado pelo módulo.

A aplicação de um polímero é largamente limitado por seu mecanismo de falha predominante sob condições de aplicação. Outros fatores estando iguais, um polímero cuja falha requer a aplicação de grandes tensões será mais útil do que um polímero que falha sob condições menos rigorosas. É muito importante ser hábil para predizer o mecanismo de falha

de materiais poliméricos em função da estrutura do polímero, das condições de processamento usadas na manufatura do material e as condições de testes.

Três tipos gerais de falhas tem sido identificados em polímeros amorfos: fratura, fissura e escoamento por cisalhamento (*shear yielding*). Quando não está claro qual mecanismo é predominante, a situação normalmente é causada pelo fato de que, sob determinadas condições de teste, dois desses mecanismos estão competindo, e um terceiro é oprimido. Por exemplo, em medidas de tensão por tração ou fadiga sob tensão, é possível verificar dois tipos de falhas, com fissuras e zonas de deformação por cisalhamento ocorrendo no mesmo material. Desta forma, é necessário considerar os três mecanismos principais.

A curva de tensão – deformação por tração (semelhante a de compressão plana) de termoplásticos dúcteis tem em geral a forma apresentada pela Figura 2.4.1

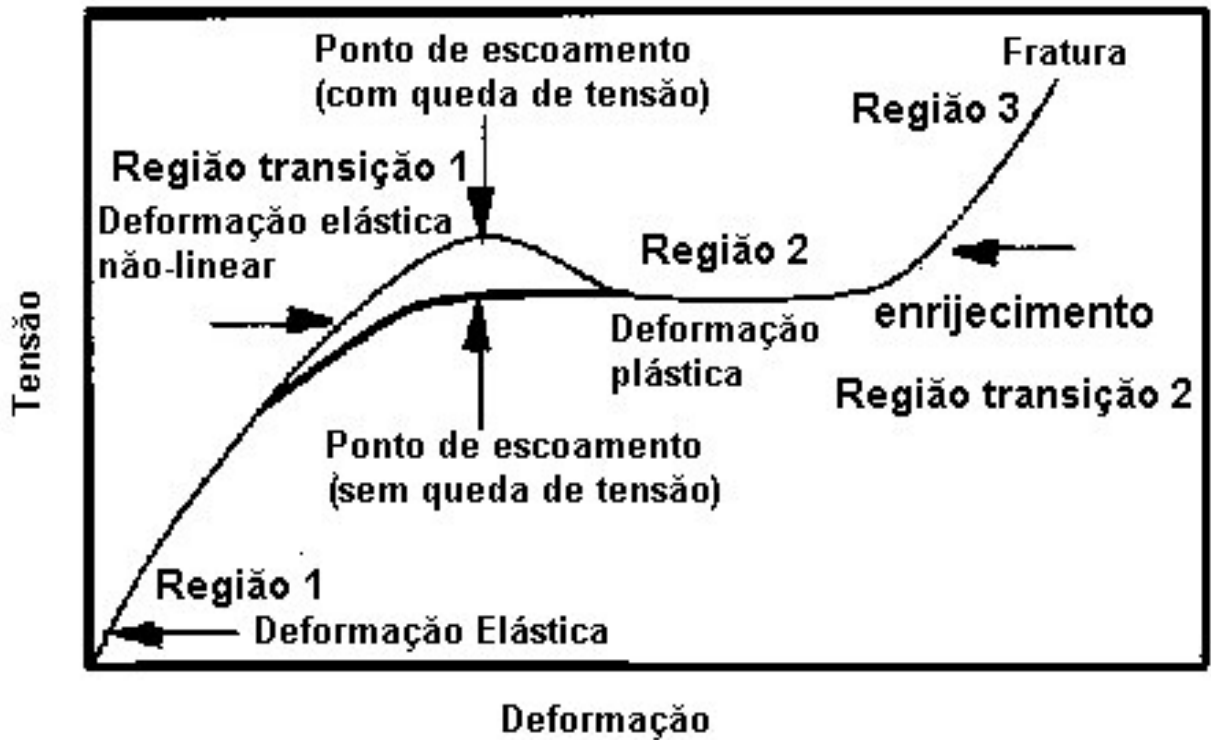


Figura 2.4. 1: Curva de tensão – deformação típica de termoplásticos dúcteis. Alguns desses polímeros manifestam uma queda após o empescoamento, enquanto outros não<sup>24</sup>.

Os materiais exibem deformação plástica “irreversível” com o aumento da deformação após ultrapassar o empescoamento (ponto de escoamento), a deformação

plástica somente pode ser revertida pela fusão e remoldagem do material, mas não meramente por remoção da carga que está sendo aplicada. A tensão na região de deformação plástica varia pouco com a deformação sendo muitas vezes menor do que a tensão de escoamento. Esta redução de tensão é referida como *queda pós tensão de escoamento*. A magnitude da queda depende de fatores como a história termo-mecânica e a propensão do polímero em formar bandas de cisalhamento. Com o aumento da razão da deformação, uma deformação é eventualmente atingida onde a tensão também começa a aumentar rapidamente com o aumento da deformação, eventualmente resultando em fratura.

O comportamento pós – empescoamento (empescoamento) desempenha um papel chave no comportamento da deformação macroscópica e determina se o material é quebradiço ou dúctil<sup>25</sup>.

Vários autores demonstram que, pela pré – condição mecânica ou pré – deformação, ou seja, a história termo-mecânica do material, o empescoamento pode ser reduzido ou eventualmente eliminado<sup>26,27,28</sup>. Este pré – tratamento resulta, por exemplo, em deformação uniforme de barras de tensão de policarbonato<sup>27</sup> e pode induzir sob tensão comportamento de deformação dúctil no poliestireno<sup>28</sup>.

O comportamento de enrijecimento por deformação (*strain hardening*) apresentado na Figura 2.4.1 assemelha-se ao de redes elastoméricas. O reconhecimento desta similaridade tem estimulado o desenvolvimento de modelos baseados na teoria da elasticidade da borracha para descrever o enrijecimento por deformação de termoplásticos dúcteis. Tem sido proposto que o comportamento de um termoplástico dúctil a deformações muito altas é semelhante a de borrachas mesmo na ausência de alguns atributos dominantes típicos de borrachas, como a presença de reticulações (crosslinks) ou a ocorrência de cristalização induzida pela deformação<sup>29</sup>.

Modelos teóricos tem sido utilizados em simulações de grandes deformações de materiais amorfos, em particular polímeros vítreos. Muitos modelos constitutivos do comportamento de enrijecimento estão baseados no modelo de entrelaçamento<sup>30, 31, 32, 33, 34</sup>. Haward<sup>35</sup> sugere que polímeros entrelaçados não aproximam-se da condição de totalmente estirado e por isso ele propôs uma relação neo – Hookeana (Gaussiana). Estudos de Harward<sup>35, 36</sup> mostram que para vários polímeros semicristalinos a relação neo-Hookeana descreve o comportamento do enrijecimento muito bem. Diversos modelos incorporaram esta relação, mas neles o enrijecimento é modelado como uma mola “borracha – elástico”, seja ou não com extensibilidade finita que sugere que a rede polimérica entrelaçada esteja envolvida. A relevância física desta aproximação é demonstrada na completa reversibilidade da deformação

plástica quando os polímeros deformados são conduzidos acima de sua temperatura de transição vítrea<sup>37, 38, 39</sup>.

O efeito do aumento da densidade de rede (densidade de entrelaçamentos) no comportamento pós empescoçamento tem sido investigado por pesquisadores<sup>25</sup> através de testes de compressão em blendas. Seus resultados indicaram que o comportamento pós-empescoçamento é fortemente influenciado pela densidade de rede. Com o aumento da reticulação, o enrijecimento claramente aumenta, enquanto que a tensão de escoamento, que é principalmente determinada pelas interações secundárias entre as cadeias poliméricas, permanece praticamente inalterada. Durante a deformação plástica no estado vítreo, cadeias poliméricas também apresentam uma certa mobilidade, embora de natureza diferente: tensão induzida ao invés da mobilidade de segmentos da cadeia principal induzida pela temperatura<sup>37, 38, 39</sup>. Valores maiores do módulo de enrijecimento por deformação<sup>25</sup>, comparado ao módulo do platô elastomérico, devem ser originados da diferença na natureza da mobilidade obtida. Embora o material esteja no estado vítreo, é razoável assumir que sob a ação da tensão aplicada, as moléculas poliméricas obtêm apenas um grau limitado de mobilidade. Diversos estudos experimentais demonstram que a mobilidade das cadeias ocorre sob influência da tensão em fendas durante as fissuras e que o modelo de reptação deve ser utilizado em certos casos no estado vítreo<sup>40, 41, 42</sup>. Simulação numérica realizada por Tervoort e colab.<sup>43</sup> sugere que o escoamento em polímeros vítreos pode ser considerado como uma transição vítreo – elastomérico induzida pela tensão, assumindo que a escala de tempo da mobilidade da cadeia principal induzida pela tensão durante o escoamento seja igual a escala de tempo na qual o experimento acontece. Utilizando a diferença na mobilidade de várias blendas poliméricas van Melick<sup>25</sup> sugere que tanto a mobilidade térmica e a rede polimérica entrelaçada contribuem para o módulo do enrijecimento.

## 2.5. TIPOS DE DEFORMAÇÃO

Uma variedade de processos de fabricação em materiais no estado sólido, com o objetivo de obter-se alta orientação em materiais mais espessos do que fibras tecnológicas têm sido aplicado. Alguns deles foram adaptados do processamento de metais, enquanto outros foram elaborados unicamente para deformação e orientação de polímeros.

Escoamento por tração tem sido conhecido a muito tempo. Ele é caracterizado por uma razão de escoamento intimamente ligada ao empescoçamento (*necking*). A razão de escoamento diminui com o aumento da massa molar devido à diminuição da viscosidade no



material<sup>44</sup>. A extrusão hidrostática é conhecida da moldagem de metais. O processo de escoamento em moldes foi um dos métodos iniciais aplicados a polímeros, sendo o de Leeds elaborado nos anos 80 um dos principais. Recentemente, foi aplicado a produção contínua de cabos elétricos<sup>45</sup>, também aplicado na fabricação de placas de polipropileno<sup>46</sup> e monofilamentos de polioximetileno<sup>47</sup>.

Outro método conhecido de deformação plástica para obtenção de orientação é o método de “rolos” (do inglês, rolling). Devido a alta pressão obtida, não observa-se a presença de “cavidade” (vazios, fendas).

Além destes métodos existe o método de deformação por compressão plana que produz textura cristalina em materiais comprimidos<sup>23, 44</sup>. A restrição lateral existente possibilita uma deformação sem ou com pouca mudança de volume e produz um componente de pressão positiva alta. Sem mudança de volume, o processo de “cativação” (fendas, vazios) é fortemente inibido e nenhuma cavidade é formada durante a deformação plástica de materiais poliméricos. A presença de restrições altera completamente o processo de deformação plástica: diferentes mecanismos são ativados: nenhum empescoamento (*neck*) é formado e embora a resposta elástica permaneça a um nível similar, deformação posterior do polímero necessita de cargas maiores<sup>48</sup>. Estudos apresentados por Bartczak e colaboradores<sup>49</sup> demonstraram que a deformação por compressão plana de polietileno em um molde tipo canal, submetido a grandes deformações, provoca o ordenamento da fase amorfa com formação de um empacotamento pseudo hexagonal, com o eixo da cadeia orientado na direção do fluxo, enquanto o pseudo-plano (100) está orientado paralelo à direção da carga muito provavelmente com uma estrutura anisotrópica gerando uma anisotropia da resposta mecânica da amostra no plano direção da carga – direção de contração.

## **2.6. RESISTÊNCIA E RIGIDEZ DE SISTEMAS POLIMÉRICOS CRISTALINOS<sup>50</sup>**

A definição de resistência e rigidez são bem definidas no estudo de materiais polimérico. Entende-se por resistência polimérica, a resposta apresentada por um material polimérico frente a uma deformação imposta. A resistência de polímeros semicristalinos não orientados por exemplo, está relacionada principalmente ao fenômeno de escoamento e plasticidade do material. Diferentes tipos de aplicações de carga ativam diferentes respostas do material incluindo presença de fendas, vazios e deformação plástica das fases amorfa e cristalina. Já polímeros rígidos, são aqueles que possuem a habilidade de apresentar

deformação plástica e resistência ao impacto de uma carga, sendo uma propriedade muito desejável para um material ou produto. Dentre outras considerações, a rigidez de um polímero é dependente da temperatura, pressão, taxa de carga aplicada, a forma do item sob carga, o tipo de carga (cisalhamento, tensão, compressão, flexão, torção, etc.), além de propriedades dos materiais, incluindo massa molar, polidispersidade, empacotamento, entrelaçamento das cadeias, cristalinidade, heterogeneidade, e outros parâmetros. Uma maior contribuição a rigidez provém da deformação plástica, que é um fenômeno complexo, envolvendo ambas as fases, amorfa e cristalina.

### 2.6.1. RIGIDEZ DE POLÍMEROS

Dois tipos principais de comportamento (resposta) de um sólido sob carga deve ser considerado: rígido, caracterizado por uma variação linear do comportamento tensão – deformação antes da fratura e *dúctil* caracterizado pelo escoamento e fluxo plástico. Comportamento rígido é normalmente o resultado de alta concentração de *fissuras*<sup>51, 52</sup>. *Fissuras* são zonas altamente localizadas de deformação plástica<sup>53</sup>. As bordas das *fissuras* são estendidas por fibrilas altamente alongadas por escoamento chamadas “*tufos*” (*ramalhetes*)(*crazes*), normalmente uma fração de 1 µm de comprimento, dependendo da massa molar do polímero, alguns nanômetros de diâmetro e confinado a um volume pequeno do material. Os “*tufos*” podem carregar a carga aplicada ao material e preservar sua integridade. Em materiais rígidos, as fissuras são iniciadas na superfície. Fratura *frágil* é normalmente causada por microfendas originadas de fissuras rompidas iniciadas na superfície originando microfendas que normalmente causam a fratura frágil. Estas microfendas são formadas em tensões baixas estimulando o escoamento por cisalhamento.

Comportamento dúctil é manifestado pela diminuição da inclinação da curva tensão – deformação a uma certa tensão chamada tensão de escoamento (do inglês, *yield stress*). O escoamento pode ser causado entre outros por *múltiplas fissuras* ou pelo *escoamento por cisalhamento*. No primeiro caso, fissuras tem sido iniciadas em um volume relativamente grande de material com o objetivo de contribuir significativamente para a deformação total. Escoamento por cisalhamento é o fluxo plástico sem fissuras. Fissuras ocorrem em materiais abaixo da temperatura de transição – vítrea enquanto o escoamento por cisalhamento pode ser observado em uma ampla faixa de temperatura mas apenas se a tensão de cisalhamento crítica por escoamento for mais baixa do que a tensão necessária para iniciar e propagar as fissuras. As fissuras principalmente ocorrem em polímeros amorfos, embora também tenha sido

observado em polímeros cristalinos, sendo propagadas entre lamelas através de centros de esferulitas bem como através do material entre esferulitas<sup>54, 55</sup>. Uma deformação dúctil requer adequada flexibilidade de segmentos da cadeia polimérica com o objetivo de garantir o fluxo plástico em nível molecular. Sabe-se a muito tempo que a mobilidade das cadeias macromoleculares é um fator crucial na determinação do comportamento frágil ou dúctil de um polímero<sup>56, 57</sup>. Um aumento na tensão de escoamento de um polímero com a diminuição da temperatura é causada pela diminuição da mobilidade da cadeia, e vice – versa. Por analogia, a tensão de escoamento pode servir como uma medida qualitativa da mobilidade da cadeia macromolecular. A dependência da temperatura e taxa de deformação com a tensão de escoamento pode ser descrita em termos de processos de relaxação, semelhante a descrição usada na viscoelasticidade linear. Os elementos cinéticos ocorrendo no escoamento e na resposta viscoelástica de um polímero são similares: segmentos de cadeias, parte de cristalitos, fragmento da fase amorfa. Contudo, em polímeros semicristalinos acima de sua temperatura de transição – vítrea, a tensão de escoamento é determinada pela tensão de escoamento da fase cristalina, e não pela fase amorfa. O comportamento da fase cristalina difere daquele da fase amorfa devido a possibilidade de movimento das cadeias macromoleculares dentro dos cristais estarem sujeitos a algumas limitações. Visto que a mobilidade dos elementos cinéticos que ocorrem na deformação plástica ser menor a temperaturas mais baixas, a energia dissipada aumenta e produz uma instabilidade. A taxa de deformação plástica aumenta drasticamente nos locais de microempescoamentos (*micronecks*) e o material deve rapidamente sofrer fratura. Em temperaturas maiores a mobilidade dos elementos cinéticos é maior, mais energia é dissipada e o aumento da temperatura local é menor. Como resultado, o empescoamento (*neck*) é estável, tendendo a ocupar o comprimento total do corpo de prova. O material então exibe um comportamento rígido.

A condição necessária para uma deformação altamente plástica é a possibilidade de movimento dos elementos cinéticos em uma escala de tempo similar à taxa de deformação. Os tempos de relaxação e energias de ativação são parâmetros que descrevem as cinéticas de movimentos conformacionais de macromoléculas e outros elementos cinéticos. Em polímeros semicristalinos, três processos de relaxação são de particular importância: relaxação devido a presença de fase cristalina, relaxações relacionadas a defeitos na fase cristalina e movimentos de pequenos segmentos na fase amorfa<sup>56</sup>.

Tanto as fissuras como o escoamento por cisalhamento dissipam energia, embora, escoamento por cisalhamento é favorecido em relação às fissuras especialmente sob tensão

uniaxial, temperatura elevada ou deformação baixa. Tensão por cisalhamento dissipa a energia mais eficientemente<sup>56</sup>. A deformação de materiais poliméricos normalmente inicia em ranhuras, entalhes ou defeitos internos, porque estes lugares são zonas de concentração de tensão local, algumas vezes superiores à tensão aplicada. A rigidez de materiais poliméricos é baseada na ativação de mecanismos de deformação plástica à tensões menores do que aquelas requeridas para acionar a ação de defeitos internos e de superfície. Conseqüentemente, uma das formas da rigidez aparecer será através da diminuição da tensão de escoamento de uma material.<sup>58</sup>

Polímeros semicristalinos apresentam rigidez relativamente alta em comparação com polímeros amorfos. O aumento da cristalinidade diminui a resistência ao impacto mas não necessariamente à rigidez do material. Embora a temperatura de transição vítrea e a massa molar de um polímero sejam importantes, acredita-se que os cristalitos agem como concentradores de tensão, aumentando a tensão em nível local muito acima da tensão aplicada. Cristalitos provavelmente reduzem a susceptibilidade do material a múltiplas fissuras e escoamento por cisalhamento, promovendo intensa cavitação em nível de tamanho dos cristalitos<sup>50</sup>.

## **2.6.2. RESISTÊNCIA MECÂNICA DE POLÍMEROS SEMICRISTALINOS**

A resistência da cadeia polimérica depende da resistência das ligações Carbono – Carbono. Nos últimos 30 anos, a principal tentativa em obter materiais poliméricos com alta resistência tem sido estender e alinhar cadeias macromoleculares dentro de uma perfeita estrutura paralela. Devido a baixa resistência lateral de fibras poliméricas orientadas, muitos esforços tem sido limitados a fibras finas, devido a razão da secção transversal da superfície ser vantajosa para a transferência de tensão. Nos anos 70, Ward e colaboradores<sup>59, 60, 61</sup> analisaram o escoamento do polietileno em estado sólido, fazendo uma grande descoberta na obtenção de materiais altamente resistentes através de fibras obtidas por fiação fundida, seguido por escoamento no estado sólido. Entretanto, a fiação e subseqüente processo de escoamento está sujeito a grandes limitações. Com o aumento da massa molar, que seria benéfica para obter alta resistência, o processo de fiação torna-se difícil devido ao grande aumento da viscosidade e o escoamento que deve ser imposto na diminuição do material. Muitas outras formas de obter materiais poliméricos altamente resistentes tem sido exploradas<sup>62, 63</sup>.

### 2.6.3. DEFORMAÇÃO DE POLÍMEROS SEMICRISTALINOS

O modelo de duas fases (amorfa e cristalina) na morfologia de polímeros semicristalinos em massa é geralmente aceito <sup>64</sup>. Este modelo apresenta a idéia de que materiais poliméricos consistem de cristais lamelares, separados um do outro por uma camada de polímero amorfo mantidos unidos por moléculas amarradas através da fase amorfa.<sup>64</sup>, onde as propriedades de materiais amorfos no arranjo amorfo-cristalino é diferente daquelas de materiais completamente amorfo.

Existem três, correntemente reconhecidos, tipos principais de deformação da região amorfa interlamelar em polímeros semicristalinos:(A)deslizamento interlamelar, (B)separação interlamelar, (C)rotação de empilhamento lamelar. Deslizamento interlamelar envolve cisalhamento de lamelas paralelas entre si, com a fase amorfa sofrendo cisalhamento. Este tipo de deformação é ilustrado na Figura 2.6.3.1a. É um mecanismo de deformação relativamente fácil de ocorrer em um material acima da Tg. A parte elástica da deformação pode ser considerada devido ao deslizamento interlamelar reversível. Separação interlamelar, ilustrada esquematicamente na Figura 2.6.3.1b, é induzida por um componente de tensão ou compressão perpendicular a superfície lamelar. Este tipo de deformação é normalmente dificultado visto que, uma mudança na separação lamelar seria acompanhada por uma contração lateral e a deformação deveria envolver uma mudança no volume. Fibras rígidas são deformadas desta forma. Rotação de lamelas empilhadas são ilustradas esquematicamente na Figura 2.6.3.1c. É necessário que as lamelas estejam na forma de empilhamento embutido na matriz amorfa e portanto, livre para rotar sob tensão. Qualquer outra deformação da fase amorfa requer mudança nas lamelas cristalinas.

## NÃO DEFORMADO

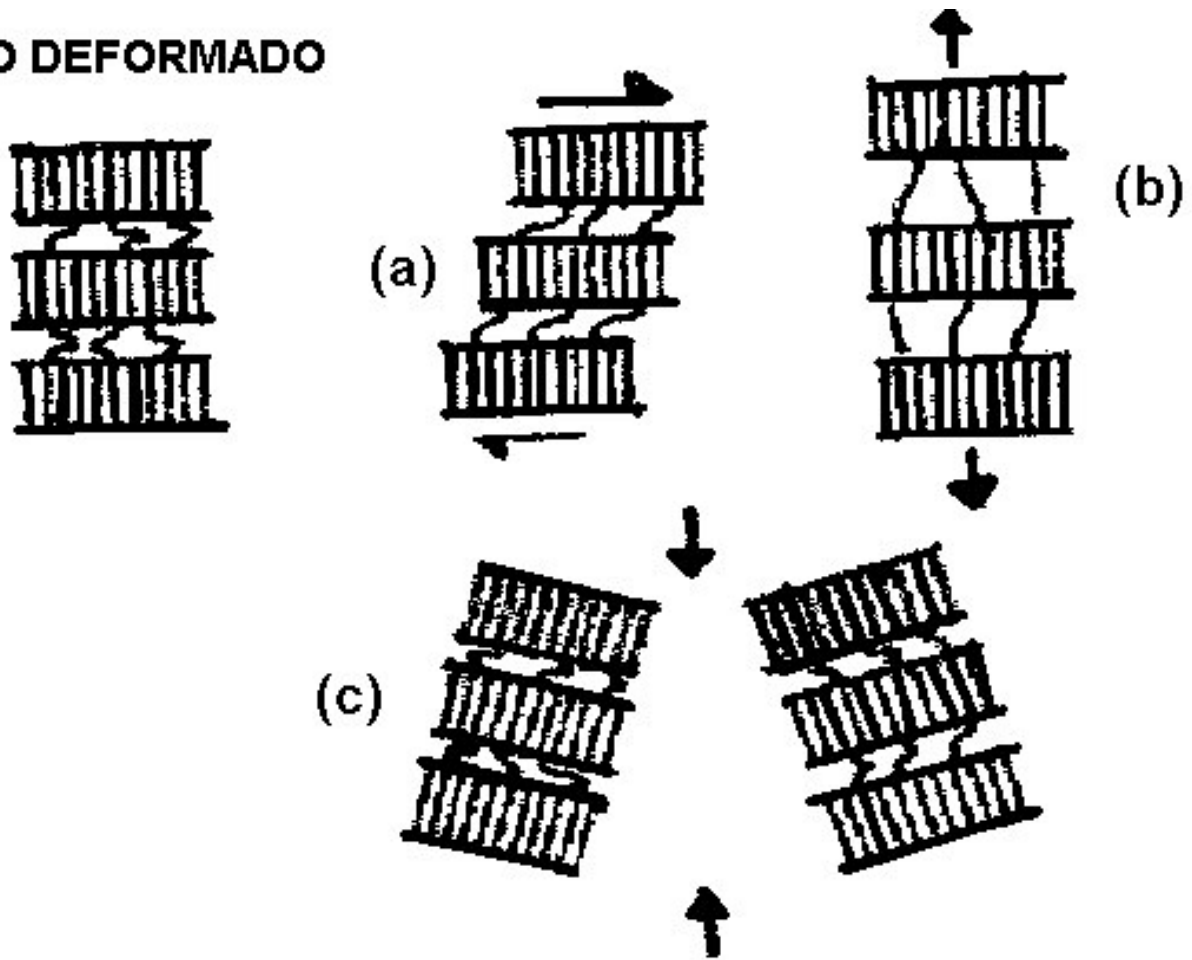


Figura 2.6.3.1: Tipos de deformação da fase amorfa em polímeros semicristalinos: a) deslizamento interlamelar; b) separação lamelar; c) rotação do empilhamento lamelar<sup>50</sup>

A deformação plástica de polímeros semicristalinos, semelhante à deformação plástica de outros materiais, é geralmente de natureza cristalográfica e ocorre sem destruir a ordem cristalina. A exceção disso é para grandes deformações, quando cavidades e vazios (*voids*) ocorrem e cristais podem ser completamente rompidos e novos cristais devem formar-se sem qualquer relação cristalográfica específica com a estrutura original<sup>65</sup>. Polímeros semicristalinos podem deformar plasticamente através de deslizamento cristalográfico, por *twinning* e por transformação martensítica. O mecanismo de deslizamento é o mais importante, já que ele pode produzir deformações plásticas maiores do que os outros dois mecanismos (*twinning* e transformação martensítica). Um sistema de deslizamento em um cristal é a combinação de uma direção de deslizamento e um deslizamento plano contendo

aquela direção, como apresentado na Figura 2.6.3.2. A notação para o sistema de deslizamento é  $(hkl)[h_1k_1l_1]$  onde  $(hkl)$  é o deslizamento no plano, enquanto  $[h_1k_1l_1]$  é a direção de deslizamento. Um sistema de deslizamento simples é apenas capaz de produzir uma simples deformação por cisalhamento de um cristal. Uma mudança geral da forma de um cristal requer a existência de cinco sistemas de deslizamento independentes.<sup>66</sup> Polímeros semicristalinos raramente possuem este número de sistemas de deslizamento. Contudo, sob condições próprias a deformação de material em massa pode ocorrer sem vazios ou fendas talvez devido a regiões amorfas entre lamelas regulares. O deslizamento no plano é o plano cristalográfico paralelo ao qual o deslizamento ocorre. Em polímeros semicristalinos o deslizamento no plano é restrito a planos contendo a direção da cadeia. Isto é devido a ligações covalentes que permanecem inteiras durante a deformação. A direção de deslizamento é a direção a qual o deslizamento ocorre. Em polímeros, dois tipos de deslizamento podem ocorrer: deslizamento da cadeia e deslizamento transversal, isto é, deslizamento perpendicular à direção da cadeia, ambos deslizamentos em planos contendo a cadeia. A regra geral que se aplica ao deslizamento por deformação é que o plano de mais fácil deslizamento tende a ser um plano de empacotamento denso na estrutura e a direção de deslizamento é uma direção do empacotamento denso. Desta forma, em materiais semicristalinos, é possível prever certas propriedades mecânicas associadas ao deslizamento cristalográfico diretamente da cela unitária cristalográfica<sup>67</sup>. Em polímeros semicristalinos de cadeia dobrada, as dobras moleculares da superfície do cristal devem impor alguma restrição às mudanças de um deslizamento no plano; normalmente um deslizamento ocorreria apenas paralelo ao plano da dobra. Uma implicação da geometria do processo de deslizamento é que a orientação de um cristal sofrendo um simples deslizamento rotaria relativamente ao eixo de tensão como visto na Figura 2.6.3.3

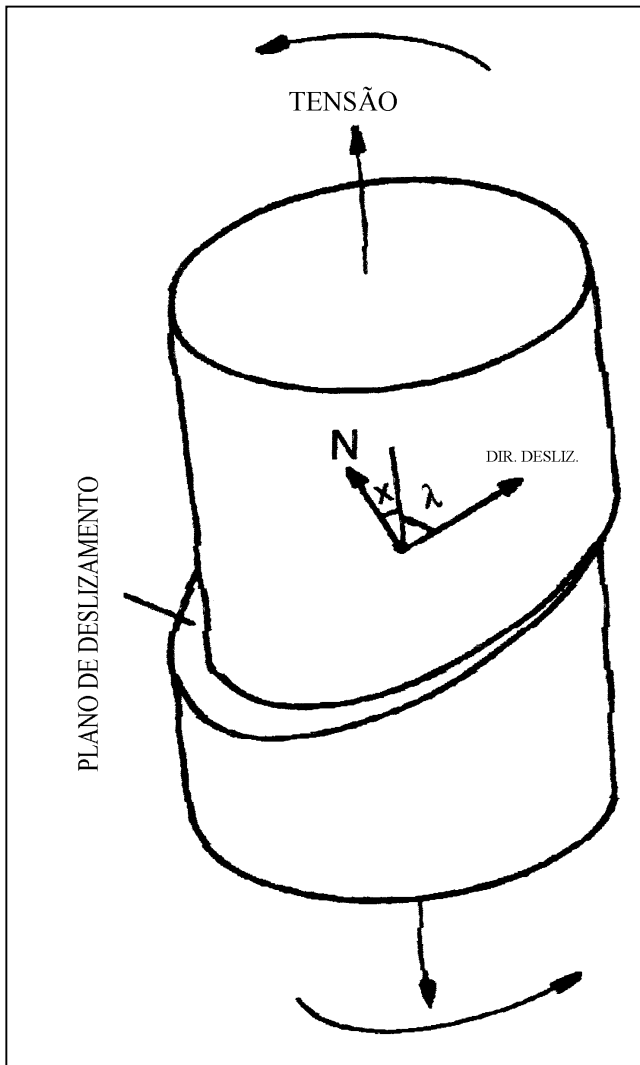


Figura 2.6.3.2: Desenho ilustrativo de um sistema de deslizamento: plano e direção de deslizamento.<sup>50</sup>

Para um simples deslizamento a direção de deslizamento no cristal rota sempre junto a direção de máxima extensão: em tensão uniaxial ele rotará junto ao eixo de tensão enquanto em compressão uniaxial sempre em relação ao eixo de compressão. O ângulo no qual o cristal gira é função da tensão aplicada<sup>66</sup>. Deve-se notar que a mudança na forma externa do cristal devido ao deslizamento depende do número de planos que ocorrem no deslizamento.

Este deslizamento ocorre quando a tensão de cisalhamento no plano de deslizamento atingir um valor crítico, conhecido como tensão de cisalhamento crítica (*critical resolved shear stress*)<sup>44</sup>. Esta tensão crítica de deslizamento é bem conhecida para alguns polímeros, sendo medida usando-se amostras de textura bem definida. As primeiras medidas foram



efetuadas em amostras de polietileno com textura fibrilar sujeita ao tratamento térmico e alta pressão para aumentar a espessura do cristal escoado a uma tensão de cisalhamento de 11,2 MPa<sup>68</sup>. Entretanto, com simetria fibrilar, a combinação de sistemas de deslizamento mais favoráveis deveriam agir simultaneamente, perturbando o valor verdadeiro da tensão de cisalhamento crítica. Os dados mais exatos relacionados a tensão de cisalhamento crítica para um possível sistema de deslizamento no polietileno foi obtido por Bartczak<sup>69</sup> e colaboradores. Eles utilizaram um polietileno cristalino texturizado (orientado) obtido por compressão plana.

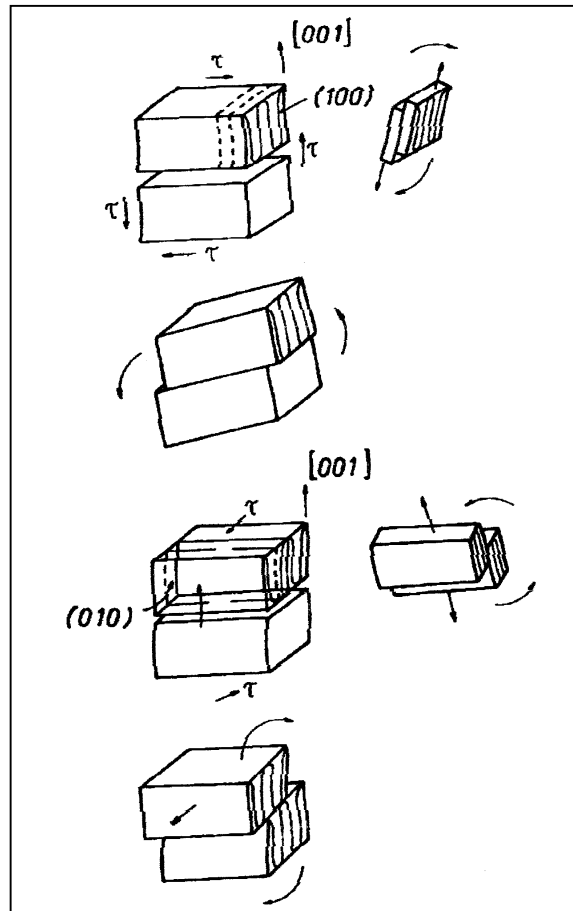


Figura 2.6.3.3: Rotação de fragmentos de cristal devido ao deslizamento, assinalados pelas setas. A análise do cisalhamento no plano a uma simples tensão ou compressão também é ilustrado<sup>50</sup>

Relativamente pouca atenção tem sido dada à deformação plástica a outros polímeros semicristalinos<sup>70, 71</sup>. Em particular, existem alguns artigos<sup>72, 73, 12</sup> descrevendo as

investigações do comportamento de escoamento e resistência plástica de polipropileno isotático orientado (iPP).

Orientação cristalina de PET obtida por compressão plana a partir de filmes, foi estudada por Bellaire<sup>74</sup> e colaboradores. Eles estabeleceram que a orientação das cadeias macromoleculares do PET em direção ao fluxo e desenvolvimento de textura (orientação) são resultado de possível deslizamento cristalográfico, tendo o seguinte deslizamento dos planos e direção: deslizamento da cadeia (100)[001], deslizamento transversal (100)[010] e deslizamento da cadeia (010)[001]. A provável seqüência de atividade desses deslizamentos é a seguinte: o deslizamento da cadeia (100)[001] seria o mais favorecido, deslizamento (100)[010] e apenas aqueles cristais menos perfeitamente orientados ficariam favoravelmente alinhados para sofrer deformação devido ao deslizamento da cadeia (100)[001] e um deslizamento lento da cadeia (010)[001]. Valores de tensão de cisalhamento crítico para estes deslizamentos não tem sido determinado.

A tensão induzida por transformação martensítica é uma transformação de uma forma cristalográfica a outra, associada com o deslocamento de cadeias a uma nova posição na nova cela cristalográfica com o objetivo de acomodar a deformação.

Twining deve ocorrer em cristais de pouca simetria: em simetria cúbica exclui-se twining enquanto simetria ortogonal segue twining. Em deformações do tipo rolo, é ativado a altas taxas de deformação devido as amostras não terem tempo suficiente para relaxarem. Também a altas taxas de compressão o material é altamente orientado e não contém dobras nos planos (110)<sup>75</sup>. Algumas tensões aparentemente são geradas na retirada da carga apenas quando taxas de deformação altas são aplicadas durante a deformação.

Tensão induzida por transformação martensítica e twining sozinhas não podem ser responsáveis por grandes deformações. Os mecanismos de deformação plástica das fases amorfa e cristalina indicam que é mais fácil ocorrer a deformação na fase amorfa, visto que requer tensões menores, enquanto os mecanismos cristalográficos (fase cristalina) necessitam de tensões maiores. Desta forma, espera-se que primeiro a fase amorfa deforme e então os mecanismos cristalográficos sejam ativados<sup>50</sup>. Muitas das deformações plásticas das fases amorfa e cristalina ocorrem devido a tensões de cisalhamento e este contribui fortemente para a deformação plástica. Desta forma, torna-se evidente que uma grande quantidade de deformação plástica é normalmente estabelecida em um determinado ângulo em relação à tensão aplicada ou forças compressivas.

Existem diversas formas de obter deformação plástica de amostras macroscópicas. Esses métodos deformacionais, na qual determinada quantidade de pressão hidrostática é

gerada no material impedem cavidades no material. Devido a ausência de cavidades o material sofre deformação via escoamento por cisalhamento; já que a cavitação é desestimulada. Também as fissuras não são favorecidas sob pressão hidrostática, visto que envolve aumento de volume e a produção de espaços vazios entre tufos.

Em uma amostra macroscópica de um material semicristalino sujeito à tensão, alguns ou todos os mecanismos de deformação apresentados estão presentes. Alguns deles são preferidos e aparecem nos estágios iniciais da deformação; outros são ativados nos estágios finais e sob grandes tensões. A intensidade de um determinado mecanismo pode também mudar, por exemplo, a possibilidade de um certo deslizamento estar esgotada ou outro mecanismo de deslizamento causar rotação mais fácil dos cristais<sup>50</sup>.

## **2.7. MORFOLOGIA**

Nos últimos vinte anos, o estudo da morfologia tem recebido grande atenção no que diz respeito à compreensão da relação entre a estrutura e a morfologia dos polímeros semicristalinos e suas propriedades, existindo porém, ainda muito a ser compreendido. A morfologia é um registro da história passada da amostra, que se bem compreendida, pode ser útil para revelar informações, não somente sobre as condições de cristalização, tratamentos de deformação e térmicos, como também sobre algumas propriedades intrínsecas, tal como a faixa de massa molar da mesma. A morfologia dos polímeros estuda o arranjo das macromoléculas na massa do material polimérico, isto é, a ordem intermolecular.

Diferentes polímeros mostram diferentes comportamentos quanto ao grau de cristalinidade. Muitos deles apresentam, simultaneamente, características de sólidos cristalinos e líquidos altamente viscosos. O estado líquido em um polímero é denominado estado amorfo, que caracteriza-se por possuir ordem de curto alcance. No caso de desordem molecular, os centros de massa das moléculas encontram-se aleatoriamente distribuídos, e as cadeias poliméricas adotam uma conformação estatística aleatória. O estado cristalino caracteriza-se por apresentar um arranjo tridimensional e regular ao longo de pelo menos uma parte das cadeias poliméricas, uma vez que este estado caracteriza-se por apresentar um arranjo molecular ordenado. Sendo assim, pode-se verificar que as moléculas poliméricas podem existir em dois diferentes estados: são eles o estado amorfo e o cristalino. Estes estados são usados para indicar as regiões de desordem e ordem do polímero, respectivamente. O grau de cristalinidade de um polímero irá depender da massa molar, da estrutura da cadeia, e do tratamento físico ao qual foi submetido. Quanto maior a

cristalinidade, maior será a densidade, rigidez, resistência mecânica, resistência térmica e resistência a solventes. Já as regiões amorfas de um polímero contribuem para a elasticidade, maciez e flexibilidade<sup>76</sup>. Quanto ao arranjo molecular na fase cristalina ou amorfa, as seguintes diferenças são observadas, como mostra a Figura 2.7.1, fase cristalina: conformação zig-zag planar ou helicoidal, fase amorfa: conformação aleatória (zig-zag não-planar ou não helicoidal).

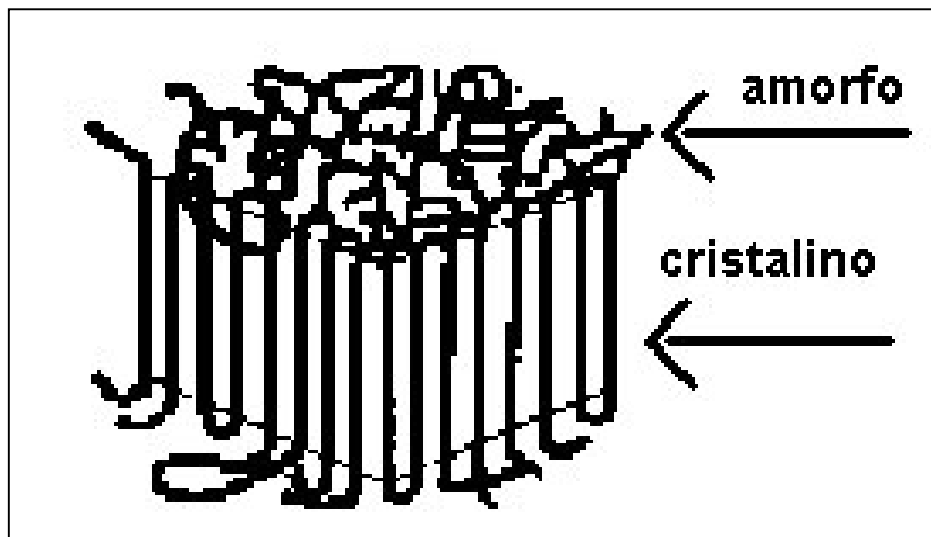


Figura 2.7. 1: Ilustração dos diferentes arranjos entre as fases cristalina e amorfa

A natureza exata da cristalinidade de um polímero tem sido assunto de muitas controvérsia. Em, 1930 foi desenvolvido “O modelo de Micela franjada” para os polímeros semi-cristalinos<sup>77, 78</sup>. De acordo com este modelo, os cristalitos são envolvidos em uma matriz amorfa, como pode ser verificado na Figura 2.7.2 onde duas diferentes fases são admitidas (os cristalitos e as regiões amorfas). Cada cristalito é considerado como um feixe de cadeias paralelas com dimensões da ordem de 100Å, e uma cadeia individual do polímero se estenderia continuamente por muitos cristalitos e regiões amorfas. Porém, o fato das cadeias se estenderem de um cristalito a outro, este modelo deixa a desejar, quanto ao arranjo das cadeias lamelares.

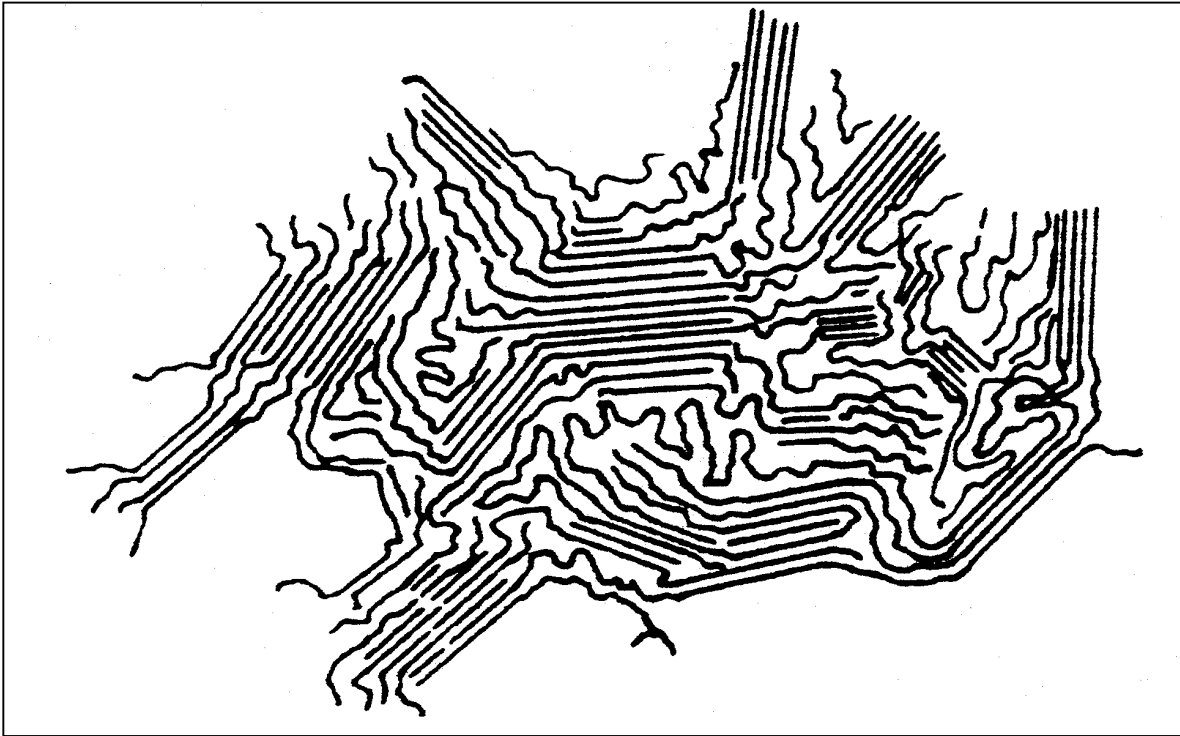


Figura 2.7. 2. Modelo de micela franjada

Na década de 1950, surgiu a Teoria das Cadeias Dobradas, Lamelas ou Cristal Único, quando pela primeira vez se obteve monocristais poliméricos, crescidos a partir do resfriamento de soluções diluídas. Esses cristais podem ser vistos por microscopia eletrônica como placas finas, chamadas ‘lamelas’, de espessura entre 100 e 200 Å e várias micra de dimensões laterais. Estudos de difração eletrônica desses materiais indicaram que as cadeias são orientadas na direção normal à superfície das lamelas. Como o comprimento das cadeias moleculares é muito maior ( $10^3$  Å a  $10^5$  Å) que a espessura das lamelas ( $10^2$  Å) conclui-se que as cadeias devem estar dobradas sobre si mesmas e dentro do cristal. Cada molécula dobra de maneira a estabelecer um ‘plano de dobramento’, com espessura  $L$  como mostrado na Figura 2.7.3. A espessura do cristal é chamada ‘período de dobramento’ e corresponde a altura do plano de dobramento.

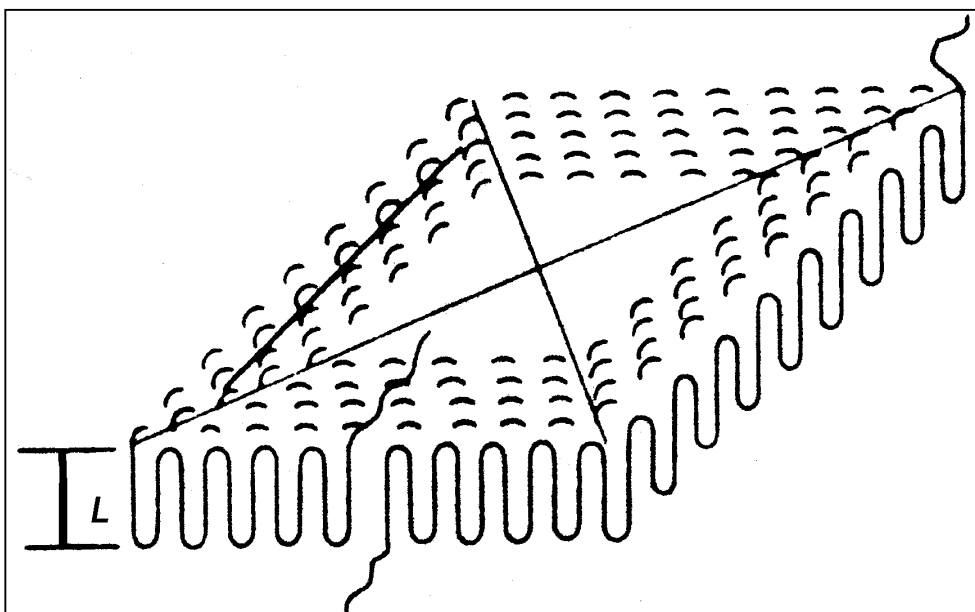


Figura 2.7. 3. Modelo de cristalização segundo a Teoria das Lamelas

Várias são as unidades morfológicas observadas em polímeros semicristalinos, que diferem principalmente em tamanho por vários graus de magnitude, dimensões, espaçamento interatômico e dimensões macroscópicas. Porém, não é simples distinguir entre os vários tipos de unidades estruturais.

A estrutura e morfologia de um polímero pode ser compreendida examinando diferentes estruturas hierárquicas, tais como: células unitárias, cristalitos, superestruturas (esferulitas)<sup>77, 78</sup>. As superestruturas se referem a organização dos cristalitos em estruturas maiores. Um grau de ordenação superior pode ser alcançado pela formação de agregados cristalinos denominados esferulitas, cujas dimensões variam de 50 a 10  $\mu\text{m}$ , dependendo das condições de cristalização, massa molar e história térmica e mecânica do polímero. As esferulitas são exemplo típico de cristais produzidos pela cristalização a partir do polímero no estado fundido e consistem de cadeias de lamelas dobradas desenvolvidas na direção radial<sup>77,79</sup>.

### 2.7.1 TRATAMENTO TÉRMICO

O tratamento térmico ou *annealing* deriva da palavra inglesa *aelan*, cujo significado é “cozinhar ao forno ou queimar” e o prefixo *an*, significando “em”. Durante muitos séculos esta palavra foi aplicada a tratamentos em cerâmicas, vidros, metais e nas últimas décadas tem sido aplicada a macromoléculas. Macroscopicamente, o processo de tratamento térmico na

área metalúrgica possui o propósito de conferir características de maior ductilidade e flexibilidade ao metal, além de aliviar tensões internas eventualmente presentes. Em nível estrutural, é também empregado com o objetivo de produzir microestrutura específica<sup>80,81</sup>. Uma diversidade de tratamentos térmicos é possível de ser realizada e estes são caracterizados pelas alterações que são induzidas no material, as quais freqüentemente ocorrem também em nível microestrutural e são responsáveis pelas mudanças nas propriedades mecânicas no mesmo.

O processo de tratamento térmico em polímeros é realizado em temperaturas acima ou na faixa de temperatura de cristalização e à sua temperatura de fusão e em geral é utilizado para reduzir ou remover tensões armazenadas no material, aumentar sua estabilidade dimensional e melhorar suas propriedades físicas e mecânicas<sup>82</sup>.

Qualquer processo de tratamento térmico consiste de três etapas: (1) aquecimento até a temperatura desejada, (2) permanência nesta temperatura e por último (3) resfriamento, normalmente até a temperatura ambiente<sup>80</sup>.

## **2.8. AVALIAÇÃO DA CRISTALINIDADE POR DENSIDADE**

A densidade de um material sólido ou líquido é uma propriedade que pode ser medida corretamente para identificar, demonstrar mudanças na estrutura, no grau de uniformidade, ou indicar a densidade média de um determinado material.

Mudanças na densidade de um material podem ocorrer devido a mudanças na cristalinidade, perda de plastificante, absorção de solvente, etc. Porções de amostras podem ter diferentes densidades devido a diferença de cristalinidade, história térmica, porosidade e composição.

Um dos principais métodos utilizados para avaliar a cristalinidade de um material é através da densidade. Partindo-se do valor da densidade para o material 100% amorfo e 100% cristalino, mede-se a densidade do material desejado a partir de um líquido de densidade conhecida, obtendo-se desta forma, o valor da cristalinidade do material desejado. Um dos métodos de medir a densidade, é através da técnica de empuxo, também chamado de Princípio de Arquimedes, onde um corpo submerso num líquido recebe em todos os pontos uma força exatamente igual a pressão que o líquido recebe. Isto é, o fluido exerce sobre o corpo uma força 'F' denominado "empuxo", dirigida para cima, igual ao peso do fluido que ocupava originalmente o volume limitado pela superfície do contorno e cuja linha de ação passa pelo

centro original da gravidade. Ou seja, todo corpo mergulhado num líquido vai deslocar uma massa de líquido delimitada pelo volume do corpo e esta massa corresponde ao volume do líquido deslocado. O princípio deste método é determinar a massa de líquido que será deslocado pelo corpo, e com isso se determinar o volume desta massa deslocada, sabendo-se o valor da densidade do líquido. Desta forma, é possível determinar a densidade do corpo. As medidas de densidade foram baseadas na norma ASTM: D 792 – 91, a qual baseia-se na teoria de empuxo.



## 2.9. ANÁLISE POR CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

Quando uma substância é aquecida, várias transformações químicas e físicas podem ocorrer acompanhadas de absorção de calor (processo endotérmico) ou liberação de calor (processo exotérmico). A Análise Térmica Exploratória Diferencial (DSC) é uma técnica muito utilizada no estudo do comportamento térmico de materiais quando estes sofrem mudanças físicas e/ou químicas durante o tratamento térmico.

A técnica de DSC fornece informações quantitativas sobre eventos térmicos como transição vítrea, fusão, cristalização, decomposição, processo de cura (incluindo a descrição cinética), possibilitando a caracterização de polímeros, materiais biológicos, orgânicos, inorgânicos, etc. Esta técnica mede a quantidade de calor que é necessária para manter a amostra e o material de referência (inerte) a uma mesma temperatura, quando as duas espécies são submetidas a um programa controlado de temperatura. No equipamento de DSC, a amostra e a referência são aquecidas separadamente por aquecedores individuais e a energia desses aquecedores é continuamente ajustada em resposta a qualquer evento térmico na amostra, mantendo assim a amostra e a referência à temperatura idênticas<sup>83, 84</sup>..

A Figura 2.9.1 apresenta um desenho esquemático do sistema de DSC<sup>85</sup>. Eventos térmicos na amostra aparecem como desvios da linha de base do DSC, na direção exotérmica ou endotérmica, dependendo se maior ou menor quantidade de energia deve ser fornecida à amostra com relação ao material de referência. Nesta técnica, respostas endotérmicas podem ser usualmente representadas como sendo positivas, isto é, curvas acima da linha de base, correspondendo a um aumento de transferência de calor para a amostra comparada com a referência; eventos exotérmicos, ao contrário, aparecem como curvas abaixo da linha de base, dependendo da convenção adotada. Uma taxa de aquecimento ou resfriamento é também previamente selecionada. Através desta técnica é possível determinar a estabilidade térmica do material.

A Figura 2.9.2 apresenta uma curva de DSC típica de materiais poliméricos, indicando a transição vítrea (variação na capacidade calorífica), fusão (pico endotérmico), cristalização, pico exotérmico, oxidação e decomposição.

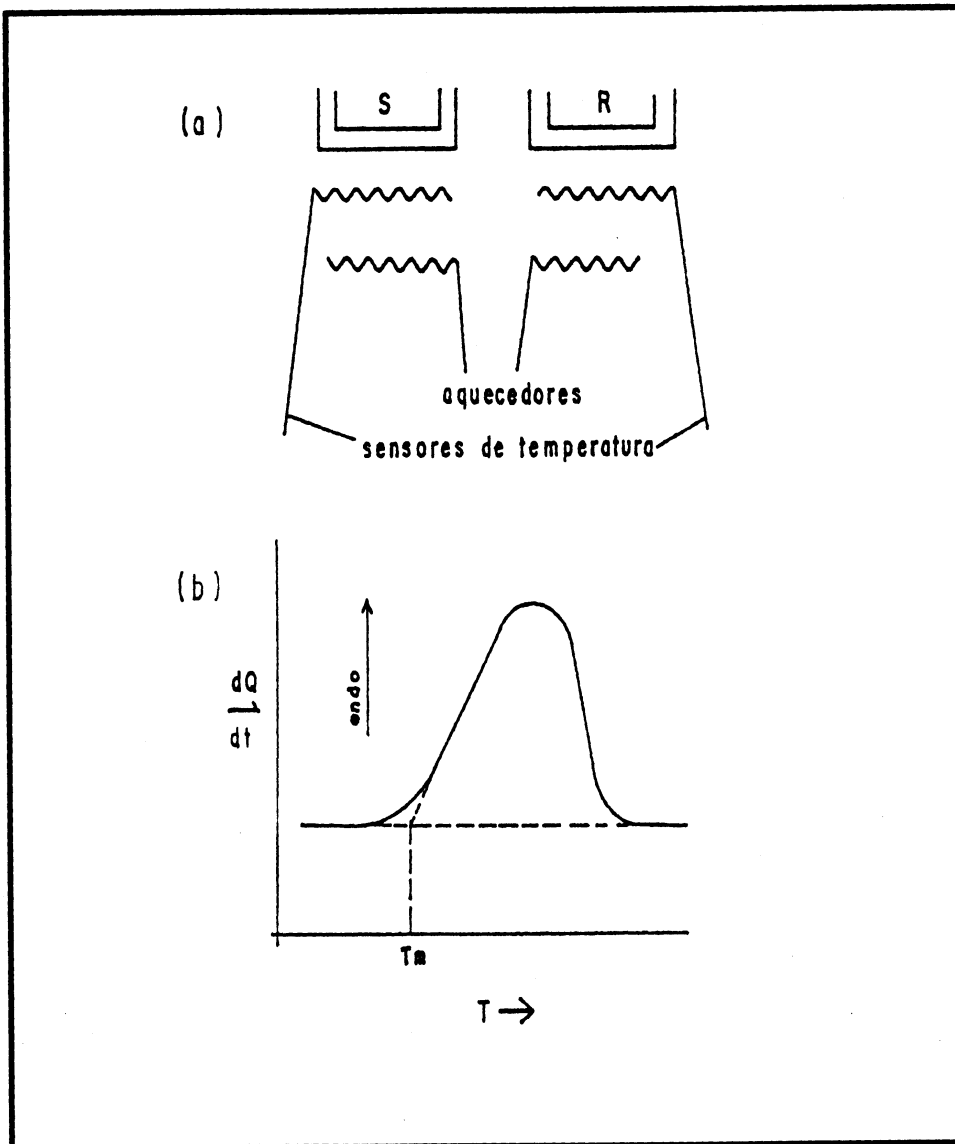


Figura 2.9. 1: Representação esquemática do sistema de DSC: a) Calorímetro (S = amostra, R= referência); b) curva de fusão característica de DSC.

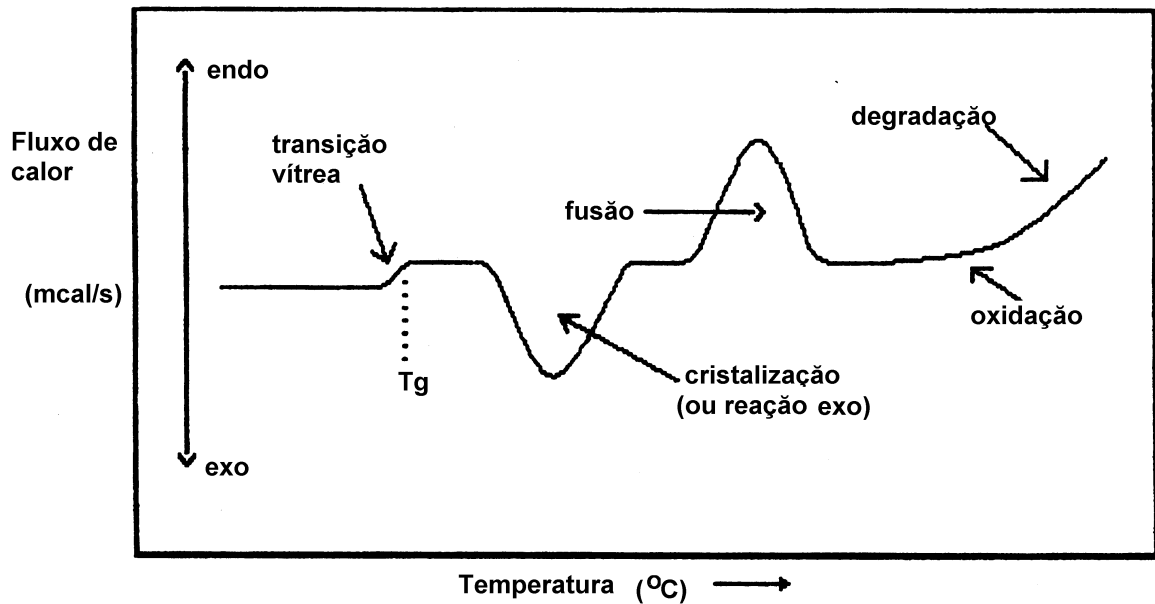


Figura 2.9. 2 : Curva típica de DSC obtida para materiais poliméricos<sup>86</sup>

A determinação da cristalinidade através da técnica de DSC é um método muito utilizado e baseia-se na medida do calor ou entalpia de fusão da amostra do polímero. A partir da área da curva de fusão até a linha base, é possível calcular-se a entalpia de fusão do material sob análise.

O cálculo da porcentagem de cristalinidade, ou índice de cristalinidade, por DSC pode ser obtido através da equação 2.9.1:

$$X_c = \frac{\Delta H_{T_m} - \Delta H_{T_c}}{\Delta H_{100}} \times 100 \quad (\text{EQUAÇÃO 2.9.1})$$

onde

$X_c$  = cristalinidade (%)

$\Delta H_{T_m}$  = Variação da Entalpia de fusão da amostra sob análise;

$\Delta H_{T_c}$  = Variação da Entalpia de cristalização da amostra sob análise;

$\Delta H_{100}$  = Variação da Entalpia do PET 100% cristalino.

A determinação da entalpia de fusão de um polímero totalmente cristalino também representa um problema experimental, uma vez que os polímeros encontram-se sempre parcialmente cristalinos e não se dispõe de um padrão totalmente cristalino para medir sua entalpia de fusão. Assim os valores de  $\Delta H_{100}$  devem ser estimados por extrapolação, normalmente a partir de dados de entalpia de fusão de amostras de um dado polímero com diferentes volumes específicos<sup>87, 88</sup>. Pode-se encontrar na literatura valores de  $\Delta H_{100}$  obtido por extrapolação para vários polímeros<sup>89, 90</sup>.

A avaliação da cristalinidade através de medidas calorimétricas pode ser prejudicada pelo fato de ocorrerem possíveis transformações estruturais no polímero causadas pela taxa de aquecimento, quando compara-se valores obtidos de cristalinidade por diferentes técnicas como WAXS, densidade, etc.

## **2.10 DIFRAÇÃO DE RAIOS- X A ALTO ÂNGULO (WAXD)**

A difração de raio-x a alto ângulo (WAXD)<sup>91</sup> é uma importante ferramenta na investigação da estrutura fina da matéria. Esta técnica começou a ser utilizada em 1912 a partir da descoberta por von Laue de que cristais difratam raios-X. A descoberta provou simultaneamente a natureza ondulatória dos raios-X e originou um novo método para a investigação da estrutura fina da matéria.

Além das propriedades dos raios-X, a geometria e estrutura de cristais deve ser considerada. Um cristal pode ser definido como um sólido composto de átomos arranjados em três dimensões, ou seja, possui um arranjo regular de átomos. Nem todos os sólidos são cristalinos por não possuírem periodicidade em sua estrutura. Em termos representativos, os átomos de um cristal podem ser trocados por um grupo de pontos imaginários presentes nas mesmas posições dos átomos do cristal. Deste modo, visualiza-se a rede cristalina como consistindo de um conjunto de planos paralelos separados por uma distância  $d$ .

A interação de raios-X com cristais permite a ocorrência do fenômeno de difração. A difração é devida essencialmente à existência de coincidência de fase, também denominada interferência construtiva, entre duas ou mais ondas eletromagnéticas. Assim, um feixe de raios-X difratado pode ser definido como um feixe composto por um grande número de raios espalhados que reforçam-se mutuamente. A condição de coincidência de fase deve ocorrer para dois processos. Primeiro, as ondas emitidas por todos os átomos pertencentes ao mesmo plano devem estar em fase. Segundo, o espalhamento das ondas pelos planos também deve estar em fase. A primeira condição é satisfeita se o raio incidente, o raio difratado e a normal

à superfície de reflexão estiverem todos em um único plano e se o ângulo de incidência for igual ao ângulo de reflexão. A segunda condição é ilustrada na Figura 2.10.1, onde observa-se dois raios paralelos que atingem um conjunto de planos cristalinos com um ângulo  $\theta$  e em seguida são espalhados.

O fenômeno de interferência construtiva ocorrerá quando a diferença nos comprimentos dos caminhos dos dois raios for igual a um número inteiro de comprimentos de onda. Esta diferença de comprimento de percurso é igual a  $CB + BD$ . Se  $CB = BD = x$ , então  $n\lambda$  deve ser igual a  $2x$ , onde  $n$  é um número inteiro. Contudo,  $x = d \sin\theta$ , onde  $d$  é o espaço interlamelar. Assim, a condição final de reforço é verificada pela lei de Bragg:

$$n\lambda = 2 d \sin \theta \quad (\text{eq.2.10.1})$$

Esta lei não leva em consideração o fenômeno de refração de raios-X, já que tal efeito é muito pequeno e pode ser desprezado na maioria dos casos.

De início a difratometria de raios-X era usada apenas na determinação da estrutura de cristais. Posteriormente, outros usos foram desenvolvidos e atualmente a técnica é empregada não somente na determinação de estruturas, mas também em análise química, na determinação da orientação do cristal e ainda na determinação de tamanhos de cristais, utilizando-se a equação de Debye – Scherrer<sup>91</sup>. Em materiais poliméricos<sup>76</sup>, pode ser utilizado no estudo da cristalinidade, orientação, etc. A técnica de WAXD tem demonstrado ser de muita utilidade no estudo de materiais poliméricos submetidos a deformação.

Salem<sup>124</sup> estudou a evolução da ordem cristalina durante escoamento (*drawing*) do PET a 90 °C e a taxas de deformação nominal variando de 0,01 a 2,1 s<sup>-1</sup>. Salem estabeleceu que o início da cristalização sempre ocorre no ponto de inflexão da curva tensão-deformação, que desloca-se para deformações maiores e tensões menores com a diminuição da taxa de deformação. Salem estabeleceu que a cristalinidade desenvolve-se em dois regimes: no regime a tensões baixas (1) a cristalinidade aumenta mais rapidamente do que no regime a tensões altas (2). O início do regime (2) ocorre na região de elevação rápida da curva de tensão-deformação a um determinado nível de cristalinidade que é independente da taxa de deformação. Resultados de WAXD, das dimensões laterais dos cristalitos normal aos planos (0 1 0) e (1 0 0) revelaram que a cristalização no regime (2) envolve modesto crescimento dos cristalitos com crescimento preferencial ocorrendo normal ao plano (0 1 0).

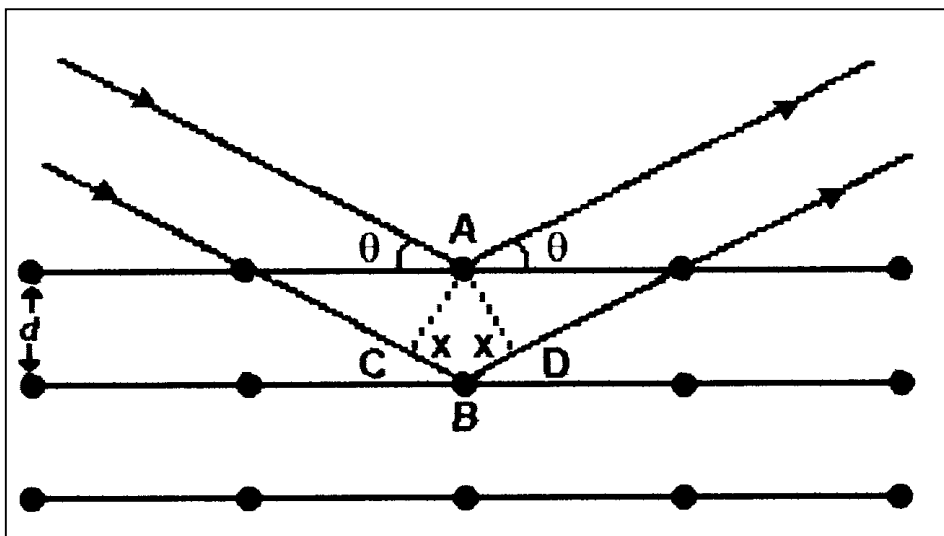


Figura 2.10. 1: Condição para a difração de raios-X

### 2.10.1 ESTUDO DA CRISTALINIDADE APARENTE DO PET ATRAVÉS DA TÉCNICAS DE DIFRAÇÃO E ESPALHAMENTO DE RAIOS – X A ALTO ÂNGULO

O estudo da cristalinidade em materiais poliméricos é de grande utilidade na interpretação das propriedades mecânicas e morfológicas de materiais poliméricos. Técnicas diferentes podem fornecer diferentes valores de cristalinidade, de acordo com as suas características. Além das técnicas apresentadas anteriormente, como DSC e densidade, também a utilização de difração e espalhamento de raios-X fornecem valores de cristalinidade. Os valores obtidos podem ser considerados como aparentes, já que na avaliação do perfil do espectro (curva) de raios-X podem estar embutido também o comportamento de orientação preferencial das cadeias, “mascarando” o valor real da cristalinidade.

No estudo do grau de cristalinidade por raios-X, diferentes métodos tem sido desenvolvidos<sup>76</sup>. Um dos primeiros proposto para estimar-se o grau de cristalinidade foi aplicado a borracha natural<sup>92</sup> e este é especialmente conveniente para estimar-se a cristalinidade de elastômeros. O método requer uma amostra de polímero 100% amorfo e também que o halo amorfo não seja afetado por reflexões da fase cristalina. Neste caso, considera-se que existe proporcionalidade entre a fração amorfa,  $X_a$ , e a intensidade de

espalhamento do halo amorfo,  $I_a$ , da amostra em questão. O grau de cristalinidade  $X_c$ , corresponde à fração da fase cristalina e pode ser determinado pela diferença:

$$X_c = 1 - X_a \quad (\text{EQUAÇÃO 2.10.1.1})$$

onde  $X_a$  representa a razão entre a intensidade espalhada do halo amorfo da amostra parcialmente cristalina,  $I_a$ , e a intensidade espalhada do halo amorfo da amostra de polímero totalmente amorfa,  $(I_a)_o$ , podendo  $X_c$  ser também expresso por:

$$X_c = 1 - \frac{I_a}{(I_a)_o} \quad (\text{EQUAÇÃO 2.10.1.2})$$

A Figura 2.10.1.1 mostra esquematicamente como determinar os parâmetros  $I_a$  e  $(I_a)_o$  por este método. A curva tracejada desta Figura representa o difratograma do padrão totalmente amorfo, que percorre os pontos C e C', e a curva contínua que passa pelos pontos B e B' representa a intensidade espalhada pelo conteúdo amorfo da amostra semicristalina. Este método tem sido muito útil na determinação de cristalinidade de elastômeros, mas é de uso limitado em sistemas onde padrões amorfos estão disponíveis<sup>93, 94</sup>.

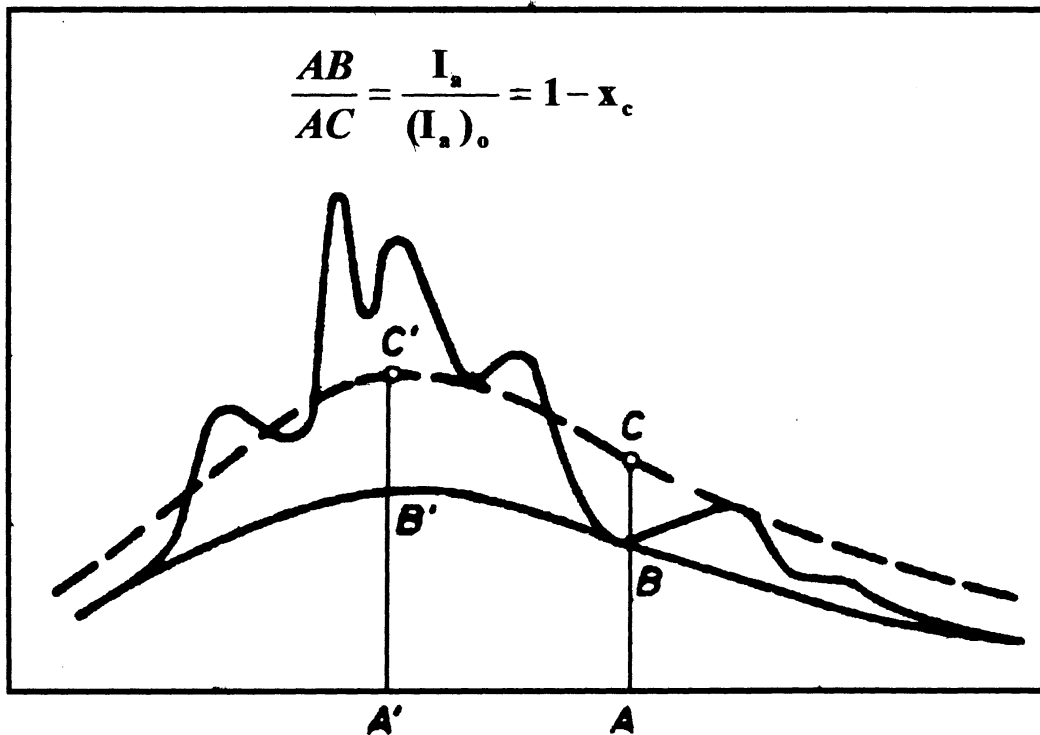


Figura 2.10.1. 1: Medida de cristalinidade a partir de um padrão 100% amorfo.

Quando não se dispõe de uma série de amostras com diferentes cristalinidades ou de um padrão de amostra 100% amorfa, também é usual fazer-se um ajuste matemático<sup>89</sup> do difratograma através de curvas de Gauss, Lorentz, ou Voigt, considerando-se também o modelo de duas fases em sistemas semicristalinos para fazer o ajuste. É possível obter-se dos parâmetros fornecidos as áreas sob as curvas correspondentes às frações cristalina e amorfa, que correspondem a integração das intensidades espalhadas destas frações. Assim a cristalinidade  $X_c$  pode ser calculada da seguinte forma:

$$X_c = \frac{A_c}{A_c + A_a} \quad (\text{EQUAÇÃO 2.10.1.3})$$

onde  $A_c$  corresponde ao total das áreas correspondente às frações cristalinas e  $A_a$  a área sob o halo amorfo. A Figura 2.10.1.2 mostra de uma maneira aproximada a delimitação das áreas cristalinas e amorfas de um espectro típico de poli(tereftalato de etileno). A área abaixo da linha em círculo aberto apresenta a área correspondente ao halo amorfo e as áreas acima desta correspondem às áreas cristalinas.



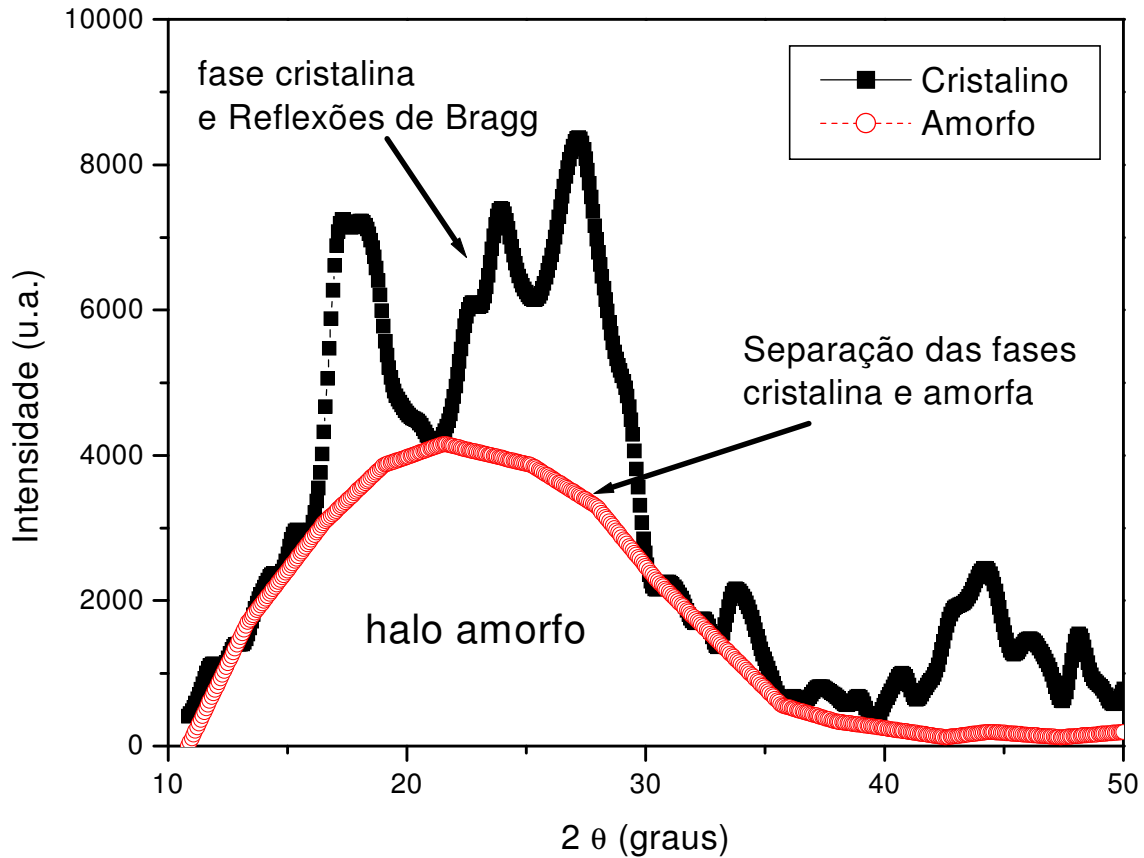


Figura 2.10.1. 2: Padrão de difração típico de poli(tereftalato de etileno), indicando a área correspondente a fração amorfa (área abaixo da linha de círculo aberto) e a área correspondente à fração cristalina (acima da linha círculos aberto)

## 2.10.2 ESPALHAMENTO DE RAIOS- X A ALTO ÂNGULO (WAXS) E BAIXO ÂNGULO (SAXS) USANDO LUZ SÍNCROTRON

As aplicações científicas e tecnológicas da luz síncrotron<sup>95</sup> envolvem numerosos tipos de técnicas experimentais: difração, espalhamento, reflexão, espectroscopia, microscopia, etc. São também possíveis aplicações em processos de fabricação de importância para

microeletrônica e micromecânica. O grande interesse em fontes de luz síncrotron está em poder realizar experiências de difração, espalhamento ou espectroscopia com altas resoluções temporal, espacial, angular e/ou em energia que não poderiam ser feitas utilizando fontes de luz clássicas. Para esses tipos de experiências são necessárias fontes de luz com uma ou mais das seguintes características: alto brilho (luminosidade), alta colimação, espectro de emissão contínuo e feixe com estrutura temporal pulsada.

O uso simultâneo de SAXS/WAXS permite uma calibração interna da cristalinidade. Com experimentos realizados utilizando as facilidades da luz síncrotron, medidas dinâmicas podem ser efetuadas e uma visão de como a cristalinidade varia com as condições de processamento pode ser obtida. Parâmetros derivados de experimentos de SAXS / WAXS, como a Invariante Q e a área integrada do pico de WAXS, fornecem informações sobre o grau de cristalinidade de materiais poliméricos. Estudos utilizando estas duas técnicas simultaneamente tem sido observados na literatura<sup>96, 97</sup>.

### **2.10.3 ESPALHAMENTO DE RAIO-X A ALTO ÂNGULO (WAXS) UTILIZANDO GEOMETRIA DEBYE - SCHERRER**

O estudo da morfologia de materiais poliméricos utilizando raios-X, tem demonstrado ser de grande aplicabilidade. Além da difração de raios-X a alto ângulo (WAXD) apresentada na seção 2.10, a técnica de raios-X também permite ser analisada através de espalhamento de raios-X utilizando luz síncrotron, onde um feixe de luz síncrotron de grande intensidade é utilizado. Esta técnica permite a análise dos resultados através do uso de diferentes tipos de geometria, entre eles a geometria  $\theta - 2\theta$ , utilizada nos experimentos de difração (seção 2.10) e a geometria de Debye-Scherrer. Geometria Debye-Scherrer foi utilizada nas análises de espalhamento de raios-X em alto ângulo (WAXS) utilizando luz síncrotron, permitindo analisar a partir da posição do detetor, planos cristalográficos diferenciados daqueles observados na técnica WAXD, além de possibilitar a análise simultânea com a técnica de SAXS.

A técnica de WAXS semelhante WAXD, segue a lei de Bragg já descrita na seção 2.10.

## 2.10.4 ESPALHAMENTO DE RAIOS-X EM BAIXO ÂNGULO – SAXS

A técnica de espalhamento de raios-X a baixo ângulo (*small angle X-ray scattering-SAXS*) utilizando luz síncrotron tem atraído grande interesse, possibilitando estudar estruturas em escala entre aproximadamente 10 e 5000 Å<sup>98</sup>.

A utilização da técnica de SAXS no estudo da deformação de materiais poliméricos, por exemplo, no acoplamento de equipamento de tensão por tração, fornecem informações importantes quanto as propriedades mecânicas. Essas propriedades são influenciadas pela formação de defeitos, mudança conformacional de materiais em massa e mudança conformacional de moléculas nos materiais. No caso de polímeros, este é um exemplo claro onde o SAXS é uma boa ferramenta para correlacionar estas propriedades com a deformação. Diversos estudos tem sido verificados com acoplamento de técnicas de tensão ao SAXS<sup>99, 100</sup>.

Estudos do comportamento do PET frente à cristalização, utilizando SAXS, têm sido verificados. Imai e colaboradores<sup>101, 102, 103</sup> têm estudado PET amorfo durante o processo de tratamento térmico acima da temperatura T<sub>g</sub>. Amostras amorfas foram preparadas por resfriamento rápido e o tratamento térmico acompanhado por medidas de SAXS em tempo real. O pico de SAXS foi detectado no período de indução, antes da cristalização. Este pico desloca-se para ângulos menores com o tempo e aumento da intensidade. Os dados foram analisados com base na teoria de decomposição *spinodal*, verificando a existência de estrutura periódica de cerca de 60 Å para o período longo. Observaram também que a intensidade aumenta exponencialmente nos primeiros estágios do período de indução, sendo interpretado também em termos de decomposição *spinodal*. Assim sendo, a amostra amorfa exibe uma densidade de flutuação eletrônica acima da T<sub>g</sub> e causa uma decomposição *spinodal* de cerca de 60 Å no período longo. A região de maior densidade é constituída por uma estrutura líquido-cristalino através de arranjo paralelo de cadeias. Esta idéia foi corroborada por medidas em tempo real de SALS (*small angle light scattering*)

Em outro experimento similar, Lee e colaboradores<sup>104</sup> chegaram a uma interpretação diferente. Utilizando o cálculo através da função de auto-correlação, a espessura lamelar foi avaliada ser constante em cerca de 25 Å, mas o período longo diminui gradualmente. Segundo eles, no estágio inicial da cristalização do PET, lamelas de espessura constante são geradas e empilhadas juntas mostrando o período longo no perfil de SAXS. Após, novas lamelas são geradas entre as já existentes resultando num aumento do período longo.

Desta forma, verifica-se que o mecanismo de cristalização de PET amorfo no processo de tratamento térmico é controverso. Alguns pesquisadores tem criticado alguns pontos

importantes<sup>105</sup>. Por exemplo, a observação do pico de SAXS no período de indução não deveria ser sempre feito. Outro importante ponto é que o resfriamento rápido (*melt-quenching*) do PET não fornece estruturas perfeitamente aleatórias, mas algumas partes já estão localmente regulares. Uma típica imagem é a existência de estrutura de núcleos no PET amorfo. Assim sendo, amostras de PET resfriado rapidamente já contém regiões de estrutura regular (ordenamento local, segmentos de cadeia), apresentando algum pico de espalhamento antes do tratamento térmico acima da T<sub>g</sub>, que trabalharia como um núcleo de cristalização<sup>106</sup>.

#### 2.10.4.1 ASPECTOS DA TEORIA DE SAXS

O espalhamento de raios-X a baixo ângulo é um processo de espalhamento elástico que ocorre quando um feixe de raios-X atravessa a amostra e interage com os elétrons do material. A radiação reemitida pelos elétrons de cada átomo é espalhada isotropicamente e as ondas espalhadas interferem umas com as outras cancelando-se totalmente em uma direção. A curva de espalhamento em função do ângulo tem um máximo em zero em relação ao feixe incidente, onde todas as ondas estão exatamente em fase e decresce suavemente à medida que o ângulo aumenta. Supondo que os centros espalhadores estão no vácuo, a amplitude de espalhamento é proporcional ao número de mols de elétrons por unidade de volume, ou seja, à densidade eletrônica. Se os centros espalhadores estão imersos em outro meio, apenas a diferença de densidade será relevante no espalhamento de raios-X. Neste caso, os centros espalhadores são vistos como heterogeneidades, ou seja, flutuações na densidade eletrônica da amostra. A técnica de espalhamento de raios-X a baixo ângulo fornece informações estruturais sobre heterogeneidades de densidade eletrônica com dimensões características de dez a algumas centenas de ângstrons. Exemplos de heterogeneidades são poros de um sólido, nanocristais de uma matriz amorfa, micelas e vesículas em suspensão, etc.

Dois são os tipos de heterogeneidade responsáveis para o espalhamento a baixos ângulos a partir de polímeros sólidos. São eles:

- a) alteração da região cristalina e amorfa com diferentes densidades eletrônicas;
- b) presença de microvazios dispersos na matriz do polímero sólido.

A intensidade do espalhamento em baixos ângulos aumenta com o grau de contraste entre as densidades eletrônicas de dois ou mais tipos de regiões que produzem a heterogeneidade. A intensidade será máxima quando  $2\theta = 0^0$  e aproxima-se de zero para ângulos  $2\theta$  da ordem de  $\lambda/D$ , onde D é a dimensão das heterogeneidades, denominadas centros espalhadores. O comprimento de onda usual é da ordem de 1,5Å, e o domínio típico

da técnica de SAXS é limitado para ângulos menores que 2° para partículas de aproximadamente 5 nm, ou concentrado em ângulos menores de 0,3° para partículas de 30 nm.

Atualmente a teoria sobre SAXS está bem desenvolvida e baseia-se em leis gerais de espalhamento e interferência. Esta teoria também pode ser aplicada para espalhamento de nêutrons (SANS) com pequenas modificações, sendo que em ambos o principal parâmetro é a razão entre o comprimento de onda incidente e a dimensão do centro espalhador<sup>107, 108, 109</sup>.

A seguir serão apresentados, de maneira simplificada, alguns conceitos necessários à interpretação das curvas de espalhamento. Maiores informações sobre a técnica podem ser encontradas na literatura<sup>107, 108, 109, 110</sup>.

Considerando um material de densidade eletrônica  $\rho(r)$ , a amplitude da onda espalhada em uma dada direção,  $F(q)$ , é dada por uma transformada de Fourier do tipo:

$$F(q) = \int_V \rho(r) e^{-iq \cdot r} d^3r \quad (\text{EQUAÇÃO 2.10.4.1})$$

No caso de materiais cristalinos,  $F(q)$  é diferente de zero para direções de difração nos quais a condição de Bragg é satisfeita. A intensidade observada é o módulo quadrático da amplitude,  $I(q) = |F(q)|^2$ . Tais projeções de difração são especificadas pelos ângulos de difração  $2\theta$ .

A intensidade espalhada é experimentalmente determinada como uma função de espalhamento, onde  $q$  é o vetor de espalhamento definido pela EQUAÇÃO 2.10.4.2 ou EQUAÇÃO 2.10.4.3

$$q = 2\pi(S - S_0) / \lambda \quad (\text{EQUAÇÃO 2.10.4.2})$$

$$q = 2\pi(\sin 2\theta) / \lambda \quad (\text{EQUAÇÃO 2.10.4.3})$$

onde,  $2\theta$  é o ângulo entre  $S$  e  $S_0$ , denominado ângulo de espalhamento,  $\lambda$ , é o comprimento de onda incidente e  $S - S_0$  são vetores unitários na direção dos feixes difratado e incidente, como mostra a Figura 2.10.2.1. Nesta Figura,  $D$  é a distância amostra-detector.

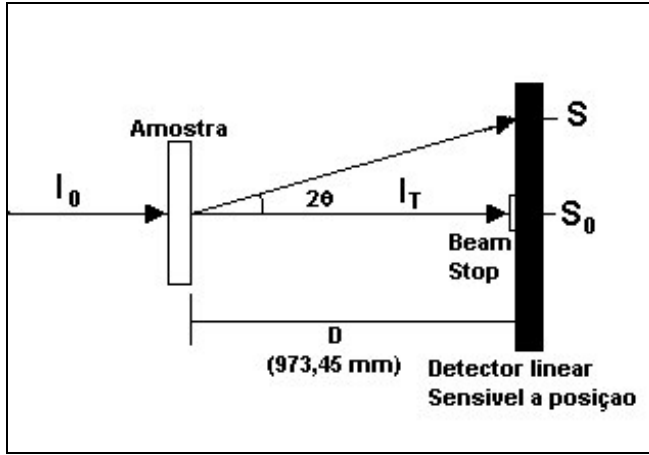


Figura 2.10.2. 1 Visão esquemática da montagem experimental de SAXS.

Se considerarmos uma partícula de volume  $V$ , cuja densidade eletrônica é dada por  $\rho_1(\vec{r})$ , define-se para essa partícula um fator de forma  $s(\vec{r})$ .

$$S(\vec{r}) = \begin{cases} 1 & \vec{r} \in V \\ 0 & \vec{r} \notin V \end{cases} \quad (\text{EQUAÇÃO 2.10.4.4}).$$

Em termos do fator de forma, a amplitude espalhada por essa partícula quando imersa em uma matriz homogênea de densidade eletrônica  $\bar{\rho}$ , será dada pela integral

$$F_1(\vec{q}) = \int \Delta\rho(\vec{r}) S(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} d^3\vec{r} \quad (\text{EQUAÇÃO 2.10.4.5})$$

onde  $\Delta\rho(\vec{r}) = \rho(\vec{r}) - \bar{\rho}$  é a diferença entre as densidades eletrônicas da partícula e da matriz homogênea. Essa integral pode ser escrita como uma convolução das transformadas de Fourier do fator de forma  $S(\vec{r})$  e a diferença de densidades eletrônicas  $\Delta\rho(\vec{r})$ , denominadas respectivamente  $\Sigma(\vec{q})$  e  $\Omega(\vec{q})$ :

$$F_1(\vec{q}) = \int \Omega(\vec{r}) \Sigma(\vec{q} - \vec{x}) d^3\vec{x} \quad (\text{EQUAÇÃO 2.10.4.6})$$

Quando o fator de forma  $S(\vec{r})$  definir uma partícula grande com relação a  $\lambda$ , sua transformada  $\Sigma(\vec{q})$ , estará restrita a valores muito pequenos de  $\vec{q}$ . Caso a densidade eletrônica de partículas tenha periodicidade em escala atômica, a transformada  $\Omega(\vec{q})$  terá um

grande número de picos, sendo que todos eles (exceto um centrado em  $q=0$ ) estarão localizados na região onde  $\Sigma(\vec{q})$  é nula. Portanto, na vizinhança de  $q=0$  a intensidade de espalhamento a baixos ângulos não depende do ordenamento em escala atômica, mas sim da forma e dimensões da partícula, dada pelo  $S(\vec{r})$ . Se considerarmos que esta partícula apresenta uma densidade eletrônica uniforme  $\rho_1$ , a intensidade de espalhamento  $I(q)$  pode ser escrita de acordo com a Equação 2.10.4.7:

$$I(\vec{q}) = \left| F_1(\vec{q}) \right|^2 \cong (\rho_1 - \bar{\rho})^2 \left| \Sigma(\vec{q}) \right|^2 \quad (\text{EQUAÇÃO 2.10.4.7}).$$

Sendo assim, através deste modelo simplificado, chega-se a algumas características do espalhamento a baixos ângulos que são válidas em geral:

- a) A expressão da intensidade depende essencialmente do contraste de densidade eletrônica entre a partícula e o meio que o rodeia. O contraste  $\Delta\rho = \rho_1 - \bar{\rho}$  determina o poder de espalhamento da partícula.
- b) Como a função  $\left| \Sigma(\vec{q}) \right|$  é centro-simétrica, qualquer que seja a forma da partícula, o mesmo ocorrerá para a curva de espalhamento, ou seja,  $I(q)=I(-q)$ .
- c) Como  $\Sigma(0) = V$  é o volume da partícula, então a intensidade de espalhamento em  $q=0$  é dada por  $I(0)=(\Delta\rho)^2 V^2$ .
- d) A função  $\left| \Sigma(\vec{q}) \right|$  se prolonga mais nas direções em que a partícula possui dimensões menores e portanto o mesmo acontece com a intensidade de espalhamento.

A equação geral para espalhamento de luz a baixos ângulos para sistemas isotrópicos e diluídos é dada por<sup>110</sup>:

$$I(q) = 4\pi \int_0^\infty r^2 V \gamma(r) \frac{\text{sen}(qr)}{qr} dr \quad (\text{EQUAÇÃO 2.10.4.8}).$$

onde  $\gamma(r)$  é a função de auto – correlação dada por:

$$\gamma(\vec{r}) = \frac{1}{V} \int (\rho(\vec{r}_1) - \bar{\rho})(\rho(\vec{r}_2) - \bar{\rho}) d^3 \vec{r} \quad (\text{EQUAÇÃO 2.10.4.9}).$$

$\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$  onde,  $\vec{r}_1$  e  $\vec{r}_2$  são as constantes pertencentes à partícula;

$\rho(\vec{r})$  = densidade eletrônica da partícula de volume V;

$\bar{\rho}$  = densidade eletrônica média da matriz.

A função densidade eletrônica no interior da partícula é definida por  $\rho(\vec{r})$  e  $\bar{\rho}$  é a densidade constante da matriz. Os termos,  $\rho(\vec{r})$  que predominam no cálculo de amplitude, são aqueles que possuem uma periodicidade igual a  $2\pi/q$ . Para pequenos ângulos, essa periodicidade é grande comparada com  $\lambda$ , mostrando que o espalhamento a baixos ângulos fornece informações a respeito da estrutura em uma escala grande comparada com o comprimento de onda incidente.

Para sistemas diluídos e monodispersos existe uma conexão explícita entre a forma geométrica do centro espalhador e o perfil da curva de espalhamento a baixos ângulos. A intensidade de espalhamento para esferas homogêneas de raio R, por exemplo, é dada por:

$$i_0(q) = \frac{I(q)}{I(0)} = \left[ 3 \frac{\text{sen}(qR) - qR \cos(qR)}{(qR)^3} \right]^2 \quad (\text{EQUAÇÃO 2.10.4.10}).$$

Nestes casos, as curvas de SAXS fornecem detalhes sobre a estrutura das partículas (esferas, tubos, etc), como tamanho, superfície específica e volume.

A equação 2.10.4.8, foi calculada semi-analiticamente para partículas com a forma de diversos corpos, tais como: esferas, cilindros, elipsóides, paralelepípedos, prismas, discos e fios. As integrais e as médias sobre todas as orientações espaciais foram realizadas numericamente e o resultado pode ser encontrado na literatura<sup>110, 111</sup>. Assumindo esses modelos ou modelos compostos por alguns destes corpos, podem ser construídas curvas teóricas. Comparando essas simulações com a curva experimental, encontra-se uma partícula equivalente ao espalhamento, isto é, cuja curva calculada reproduza bem a curva experimental.

Diversos são os parâmetros relacionados à forma, tamanho e distribuição de tamanhos das partículas espalhadoras que podem ser obtidos diretamente da curva experimental. Já vimos que o volume da partícula está relacionado com a intensidade de espalhamento em que  $q=0$  por  $I(0) = (\Delta\rho)^2 V^2$ . A intensidade  $I(0)$  não é diretamente mensurável, mas pode ser extrapolada a partir dos dados experimentais.  $I(0)$  envolve o número de partículas



espalhadoras presentes no volume irradiado e o fator de espalhamento dos elétrons. Estes fatores são cancelados normalizando a intensidade por um fator Q definido pela equação 2.10.4.10.

$$Q = \int_0^{\infty} I(q)q^2 dq = 2\pi^2V(\Delta\rho)^2 \Rightarrow \frac{I(0)}{Q} = \frac{V}{2\pi^2} \quad (\text{EQUAÇÃO 2.10.4.11}).$$

O fator Q, denominado invariante, relaciona a área sob as curvas de espalhamento com a flutuação quadrática média da densidade eletrônica do material. Em um sistema bifásico, tal que o volume divide-se em uma fração  $\phi_1$ , definido como o volume da fração da fase 1, de densidade eletrônica  $\rho_1$  e uma fração  $\phi_2$ , definido como o volume da fração da fase 2, de densidade eletrônica  $\rho_2$ , o invariante pode ser escrito na forma de :

$$Q = 2\pi^2V \phi_1 \phi_2 (\rho_1 - \rho_2)^2 \quad (\text{EQUAÇÃO 2.10.4.12}).$$

Além do volume dos centros espalhadores, outros parâmetros podem ser obtidos diretamente da curva experimental através das aproximações de Guinier e Porod.

Em um caso particular de partículas praticamente homogêneas a função  $I(q)$ , em forma de pico, corresponde ao fator de forma  $s(\vec{r})$ . Análises semi-quantitativas dos dados de espalhamento levam a um parâmetro estrutural L correspondendo a distância média entre as partículas, ou seja, o período longo lamelar (L) é definido pela soma do período cristalino mais o amorfo, definido por:

$$L = \frac{2\pi}{q_{max}} \quad (\text{EQUAÇÃO 2.10.4.13}).$$

onde  $q_{max}$  é o valor de q correspondente ao máximo de intensidade de espalhamento<sup>110</sup>.

## 2.10.4.2 APROXIMAÇÃO DE GUINIER

A lei de Guinier é também aplicada para sistemas diluídos com partículas semelhantes. Tratando de sistemas diluídos e monodispersos (no caso de polímeros que cristalizam a partir

do fundido o sistema é polidisperso), Guinier desenvolveu uma aproximação válida para a parte da curva de espalhamento correspondente a pequenos valores de  $q$ . Na região  $q \rightarrow 0$  a curva de espalhamento é aproximada por

$$I(q) = I(0) e^{-\frac{(q^2 R_g^2)}{3}} \quad (\text{EQUAÇÃO 2.10.4.14}).$$

onde  $R_g$  é o raio de giro da partícula, definido em analogia com a mecânica clássica como a distância quadrática média dos elétrons em relação ao centro de gravidade eletrônica. Na região de Guinier a representação gráfica na curva  $\ln I(q)$  versus  $q^2$  é uma reta, cuja inclinação fornece o  $R_g$  sem necessidade de hipóteses adicionais.

Um afastamento da lei de Guinier ocorre quando as partículas não são idênticas, não estão orientadas ao acaso, ou ainda, não estão suficientemente afastadas umas das outras.

Para substâncias inorgânicas (vidros, ligas metálicas, cerâmicas, etc.) estas partículas normalmente constituem os chamados sistemas polidispersos pois, de um modo geral, estas partículas normalmente não apresentam um tamanho uniforme. A determinação de distribuição de tamanhos para substâncias desse tipo geralmente é feita assumindo hipóteses restritivas. Para um sistemas polidisperso de esferas, o  $R_g$  determinado a partir da curva de Guinier é na realidade uma razão de momentos de distribuição de tamanhos<sup>110</sup>

$$\ddot{R}_g^2 = \frac{3 \int R^8 p(R) dR}{5 \int R^6 p(R) dR} \quad (\text{EQUAÇÃO 2.10.4.15}).$$

onde  $p(R)$  é a função distribuição.

Muitas vezes os sistemas polidispersos podem ser aproximados por um conjunto de partículas com a mesma forma geométrica, mas com diferentes tamanhos orientados aleatoriamente em uma matriz homogênea, formando um sistema isotrópico diluído. Nestes casos, a distribuição de tamanhos de partículas  $N(R)$  e a curva de espalhamento  $I(q)$  estão relacionados por:

$$I(q) = \int_0^{\infty} N(R) m^2(R) i_0(qR) dR \quad (\text{EQUAÇÃO 2.10.4.16}).$$

onde  $R$  é a dimensão característica de cada partícula,  $N(R)dR$  é a fração de partículas com dimensão entre  $R + dR$  e a função  $i_0(qR)$  é a curva de espalhamento de uma partícula única, na média sobre todas as orientações espaciais e normalizadas pela intensidade em  $q=0$ . O fator  $m^2(R)$  corresponde ao poder espalhador de cada partícula, ou seja,  $m^2(R) = V^2 (\Delta\rho)^2$ .

Existem diversas técnicas para determinar  $N(R)$  a partir das curvas de espalhamento experimentais, baseadas na resolução da EQUAÇÃO 2.10.4.16. A mais simples consiste em assumir para  $N(R)$  uma função analítica contendo poucos parâmetros e determinar estes parâmetros a partir dos pontos experimentais.

### 2.10.4.3 APROXIMAÇÃO DE POROD

A lei de Porod, refere-se à parte final (ângulos alto) da curva de espalhamento e portanto está relacionada com a estrutura fina da partícula. Na aproximação de Porod, para grandes valores de  $q$  ( $q \rightarrow \infty$ ) estamos observando pequenos detalhes. Neste caso, haverá uma ‘pobreza’ na definição final das curvas. Segundo Porod, em uma região onde o produto  $I(q)q^4$  tende a uma constante, a superfície total  $S$  é dada por<sup>112</sup>

$$S = \frac{I(q)q^4}{2\pi(\Delta\rho)^2} = V \frac{I(q)q^4}{Q} \text{ (EQUAÇÃO 2.10.4.17),}$$

onde  $S$  fornece a área superficial total dos centros espalhadores para um sistema bifásico ou particulado com a interface bem definida.

A região de validade desta lei é caracterizada pela relação  $\log(I) = \text{cte} - 4 \log(q)$ , sendo que o fator 4 pode variar ligeiramente dependendo do tipo de interface em questão.

A aplicação da técnica de SAXS para o estudo de substâncias inorgânicas é restrito devido as limitações impostas pela teoria (uniformidade de formas ou tamanhos, interface bem definida, ausência de interferência entre as partículas, etc). A curva de espalhamento, para sistemas de dimensões mínimas da ordem de 3 nm, deve ser determinada para vetores de onda na faixa  $0 \leq q \leq 0,30 \text{ \AA}^{-1}$ , de tal modo que estejam incluídas nas regiões de Guinier e Porod, e o ‘background’ esteja bem delineado. Apesar das limitações, é possível encontrar na literatura vários trabalhos onde esta técnica foi aplicada com sucesso para materiais inorgânicos.<sup>113, 114</sup>

#### 2.10.4.4 TRATAMENTO DOS DADOS DE ESPALHAMENTO DE RAIOS – X EM BAIXO ÂNGULO PARA DETERMINAÇÃO DA ESPESSURA LAMELLAR

Informações detalhadas sobre a morfologia lamelar do PET podem ser obtidas através do perfil de espalhamento em SAXS. Em geral, os dados podem ser analisados com uma função de correlação unidimensional para a obtenção do período longo, L, espessura média do cristal,  $d_c$ , e espessura média da camada amorfa,  $d_a$ .

Normalmente, o arranjo lamelar se desvia da estrutura lamelar ideal. Por esta razão, o período longo lamelar médio é calculado através da função correlação ou pela aplicação direta da lei de Bragg para uma máxima intensidade espalhada no perfil da correção de Lorentz. Além disso, o espalhamento invariante Q pode ser obtido pela equação 2.10.4.11 ou pela equação 2.10.4.20 que é aplicada para um sistema de duas fases<sup>115</sup>. O procedimento para extrapolar o gráfico  $I(q) q^2$  versus q para  $q=0$  e para  $q \rightarrow \infty$  segue abaixo<sup>116</sup>.

Após a aquisição de dados de espalhamento de espalhamento de raios – X a baixos ângulos, várias são as correções necessárias, antes que a curva de espalhamento possa ser utilizada para o estudo do sistema. Ainda que a medida tenha sido realizada sob vácuo existe sempre um espalhamento adicional causado pelos elementos ópticos inseridos no caminho do feixe após a amostra, conhecido como espalhamento parasita.

O perfil de SAXS pode ser analisado através da combinação da função de correlação,  $\gamma(r)$  e a função de distribuição de interface  $g(r)$ .

$$\gamma(r) = \frac{\int_0^{\infty} I(q) q^2 \cos(qr) dq}{Q} \quad (\text{EQUAÇÃO 2.10.4.18})$$

$$g(r) = \frac{\partial^2(\gamma(r))}{\partial r^2} = - \left( \frac{\int_0^{\infty} I(q) q^2 \cos(qr) dq}{Q} \right) \quad (\text{EQUAÇÃO 2.10.4.19})$$

onde a função correlação é essencialmente a transformada de Fourier do perfil de espalhamento nas medidas de SAXS para a correção de Lorentz  $I(q)q^2$ . O vetor espalhamento q é definido pela equação 2.10.2.3,  $I(q)$  é a intensidade espalhada após a correção de Lorentz

e Q a invariante. A invariante Q é calculada a partir da intensidade de luz corrigida de Lorentz  $I(q) \cdot q^2$ ,

$$Q = \int_0^{\infty} I(q) q^2 dq \quad (\text{EQUAÇÃO 2.10.4.20})$$

A função distribuição de interface  $g(r)$  é a transformada de Fourier da função interferência  $G(q)$ , definida pela equação 2.10.2.21 .

$$g(r) = \int_0^{\infty} G(q) \cdot \cos(qr) dq \quad (\text{EQUAÇÃO 2.10.4.21})$$

Para que o perfil de espalhamento nas medidas de SAXS possa ser coletado na faixa de  $0 \leq q \leq 0,30 \text{ \AA}^{-1}$ , isto deve ser extrapolado para valores baixos e altos de  $q$ . A extrapolação para valores altos de  $q$  é realizada de acordo com a lei de Porod.

A medida da Intensidade espalhada  $I_{obs}(q)$  inclui a contribuição através do espalhamento de *background*  $I_b(q)$  e a interface finita entre as duas fases constituintes. A intensidade de espalhamento na região de Porod torna-se:

$$\lim_{q \rightarrow \infty} I_{obs}(q) = I_b(q) + \left( \frac{K}{q^4} \right) e^{(-\sigma^* \cdot q^2)} \quad (\text{EQUAÇÃO 2.10.4.22})$$

onde  $\sigma^*$ , está relacionado com a largura da interface e K é a constante de Porod.

As funções correlação e distribuição de interface devem ser interpretadas como um modelo morfológico apropriado. O modelo utilizado no presente trabalho consiste de um

número finito de lamelas cristalinas separadas por uma camada amorfa. O período longo (L) pode ser estimado a partir da posição do primeiro máximo na função de correlação.

Assim, denomina-se  $I'_a$ , a curva de espalhamento da amostra e  $I'_p$  a curva de espalhamento parasita medida sob as mesmas condições experimentais, a curva corrigida é obtida subtraindo-se uma da outra. Porém, a  $I'_a$ , está atenuada pela absorção da amostra, e precisa ser corrigida com relação a esse fator antes da subtração do espalhamento parasita. Além disso, é necessário monitorar a intensidade do feixe primário (ou uma quantidade proporcional a ela). Durante a aquisição das curvas de espalhamento, cada curva deve ser normalizada pela respectiva intensidade primária,  $NI_0$  (contagem do número de fótons, que tende a cair com o tempo). Assim, a curva corrigida quanto a absorção, flutuações do feixe incidente, tempo de aquisição e espalhamento parasita, é dada por:

$$I(q) = \left( \frac{I'_a \cdot A}{NI_{0a}} - \frac{I'_p \cdot 1,0}{NI_{0p}} \right) \quad (\text{EQUAÇÃO 2.10.4.23})$$

onde, A= atenuação, que significa o quanto a amostra absorveu,  $I'_a$  = corresponde a intensidade da amostra;  $NI_{0a}$  = corresponde a contagens de fótons para a amostra;  $I'_p$  = corresponde a intensidade do parasita;  $NI_{0p}$  = corresponde a contagens de fótons para o parasita.

A curva resultante é centro – simétrica e portanto considera-se apenas a região  $q > 0$ . Esta curva apresenta ainda um espalhamento de *background*, que pode ser aproximado por uma linha horizontal. O espalhamento background não contém informações sobre as heterogeneidades na amostra, isto é, sobre o contraste de densidade eletrônica.

Após todas as correções pode-se calcular o período longo lamelar (L), definido de acordo com a equação 2.10.3.13. O período longo (L) da lamela é calculado a partir do ângulo de espalhamento ( $\theta^0$ ) onde observa-se o máximo de intensidade espalhada ( $q_{\max}$ ) de acordo com a seguinte equação:

$$2L \sin \theta^0 = n\lambda \quad (\text{EQUAÇÃO 2.10.3.24})$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios – X, que para o presente experimento foi de 1,608 Å.

O período longo lamelar foi definido anteriormente na equação 2.10.3.13, como a soma do período cristalino mais amorfo. A análise da função de correlação utilizando este modelo, fornece informações sobre a espessura média do cristal,  $d_c$ , e sobre a espessura média da camada amorfa,  $d_a$ . As espessuras lamelares do cristal,  $d_c$ , e do amorfo,  $d_a$ , foram calculadas a partir do período longo lamelar utilizando a equação 2.10.3.25 e a equação 2.10.3.26<sup>113</sup> respectivamente. Para tanto, assume-se um modelo de duas fases e a fração cristalina ( $X_c$ ) pode ser determinada a partir das medidas obtidas por densidade, DSC ou WAXS/WAXD.

$$d_c = L * X_c \text{ (EQUAÇÃO 2.10.3.25)}$$

$$d_a = L(1 - X_c) \text{ (EQUAÇÃO 2.10.3.26),}$$

onde  $X_c$  é a fração cristalina conhecida a partir das medidas de difração de raios  $X$ ,  $L$  é o período longo,  $d_c$  é a espessura lamelar do cristal e  $d_a$  é a espessura lamelar do amorfo.

## **2.11 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA: PRINCÍPIOS FÍSICOS E APLICAÇÕES**

O Microscópio Eletrônico de Varredura consiste basicamente em: coluna ótica, câmara de amostra, sistema à vácuo, controle eletrônico, sistema de imagem.

A Figura 2.11.1, apresenta um esquema básico de um Microscópio Eletrônico de Varredura. A primeira necessidade do microscópio eletrônico de varredura, é uma fonte de iluminação, para isto é necessário um filamento, geralmente de tungstênio (W), o qual quando aquecido emite um feixe de elétrons. O feixe de elétrons passa através de um orifício e depois através de lentes eletromagnéticas que vão focalizá-lo na amostra. Para que este feixe passe livremente pela coluna do microscópio eletrônico de varredura é necessário um bom vácuo. A pressão na câmara é de aproximadamente  $10^{-6}$  torr ou menor<sup>117</sup>.

Em geral o sistema de lentes é composto de duas lentes condensadoras e uma objetiva, onde geralmente a lente condensadora apresenta distância focal automática e a lente objetiva é ajustável para focalizar o feixe sobre a superfície da amostra.

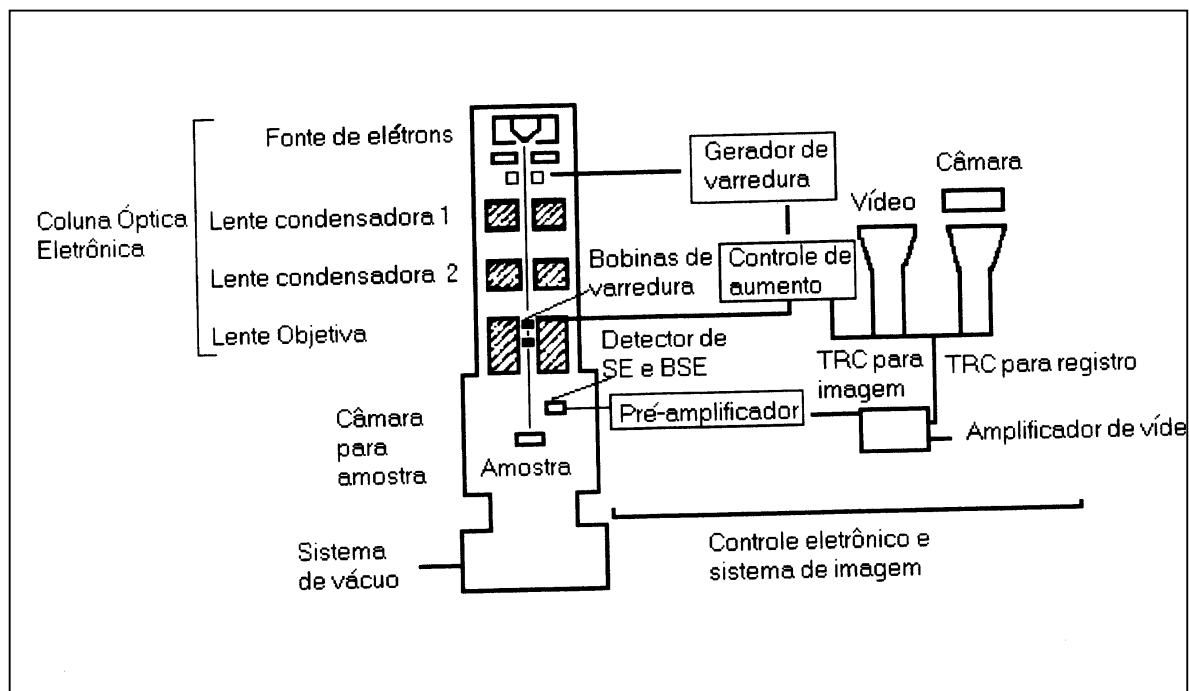


Figura 2.11. 1: Esquema básico de um Microscópio Eletrônico de Varredura

Um feixe de elétrons de alta energia é focalizado em um ponto da amostra, causando emissão de elétrons com grande espalhamento de energia que são coletados por um detector e amplificados para fornecer um sinal elétrico, este sinal é usado para modular a intensidade do feixe de elétrons em Tubo de Raios Catódicos (TRC). Tubos de raios catódicos são tubos de vidro que contém nas duas pontas extremidades metálicas (chamadas de eletrodos) ligadas a uma bateria. Quando a pressão dentro desse tubo é diminuída, o gás entre os eletrodos transmite certa luminosidade, mas quando abaixa-se muitíssimo a pressão (cerca de 100 mil vezes a pressão ambiente) a luminosidade desaparece, restando apenas uma mancha luminosa atrás do pólo positivo (chamado de raio catódico).

Para formar a imagem em um microscópio eletrônico de varredura, um detector adequado deve ser empregado para converter a radiação de interesse em um sinal elétrico, o qual deve passar para a cadeia de ampliação promovendo a modulação da intensidade nos anteparos de visualização e registro dos TRC. Neste terminal, são registradas diferentes informações para cada tipo de imagem eletrônica, podendo o microscópio eletrônico de varredura apresentar tantos detectores quantos forem necessários adicionar. Os mais utilizados são o detector de elétrons secundários (SE), responsável pela imagem no microscópio



eletrônico de varredura e o detetor de elétrons retroespalhados (BSE), responsável pela parte de composição por contraste químico

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Para este trabalho foram utilizadas corpos de prova (CP) de poli(tereftalato de etileno (PET) comercial, marca EASTAPAK 9921W (Eastmann Chemical Corporation), conforme caracterização apresentada na Tabela 3.1.

Tabela 3. 1: Características do poli(tereftalato de etileno)

| Ensaio               | Grânulos     | Injetado sem tratamento térmico | Injetado com tratamento térmico |
|----------------------|--------------|---------------------------------|---------------------------------|
| Mw <sup>a</sup>      | 47.400 g/mol | -                               | -                               |
| Tg <sup>b</sup> (°C) | N/D          | 70                              | 76                              |
| Tm <sup>b</sup> (°C) | 246          | 253                             | 251                             |

<sup>a</sup> O valor da massa molar ponderal média (Mw) foi obtida através da técnica de espalhamento de luz estático (SLS) em ácido trifluoracético a 20 °C (método de Zimm).

<sup>b</sup> Valores de Tg (na inflexão) e Tm (no pico de fusão) foram obtidos através da técnica de DSC usando taxa de aquecimento de 10 K/min. O termograma completo obtido para o PET com tratamento térmico e não deformado após aquecimento a 300 °C e resfriamento rápido (2<sup>a</sup> varredura) é apresentado na Figura 3.1.

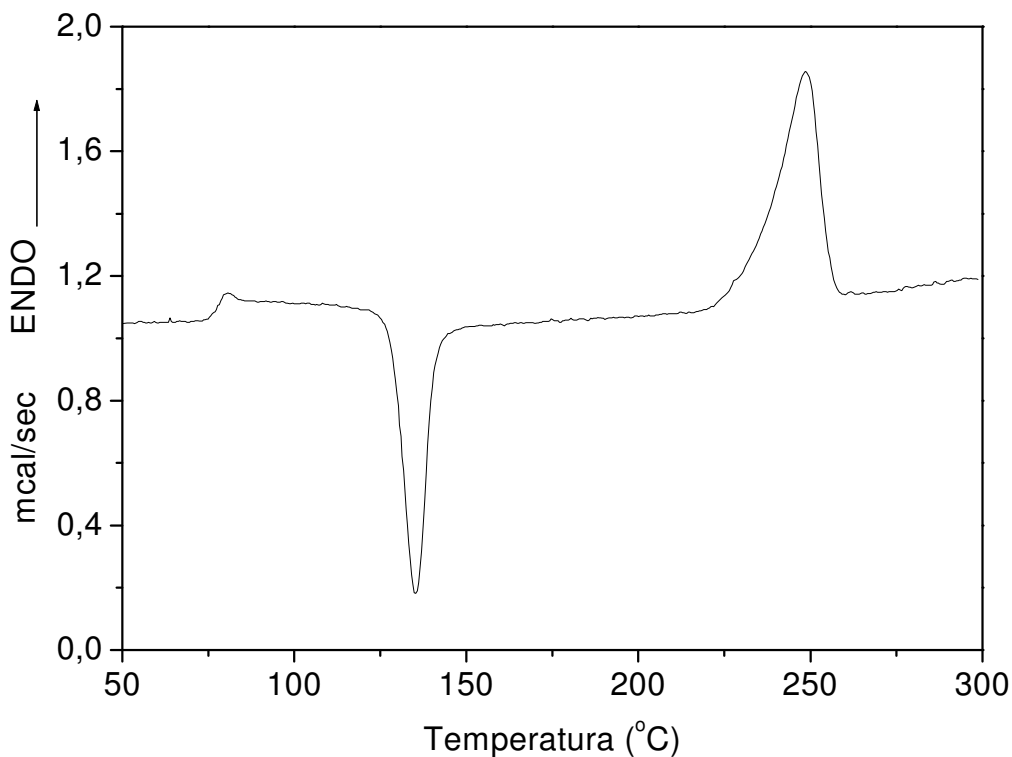


Figura 3.1: Termograma de DSC do PET com tratamento térmico e não-deformado

### **3.1. MOLDAGEM DO MATERIAL**

Os CP de PET foram preparados na Empresa BRASKEM S/A (ex-OPP Petroquímica – Triunfo/RS), a partir de amostras de PET em forma de grânulos, moldados pelo processo de injeção. Os grânulos foram previamente secados em estufa a temperatura de 150 °C por 6 horas. A umidade ocasiona, durante o processamento, quebra hidrolítica das cadeias poliméricas, diminuindo a qualidade do material final. Os CP na forma de barras foram preparados em injetora Modelo BATTEN FELD PLUS 350 na forma de barras. A temperatura do molde foi mantida a 60 °C durante o processamento e as demais condições foram ajustadas para obter-se barras livres de bolhas e sulcos provocados pela contração. Parte das barras injetadas foram submetidas a tratamento térmico.

### **3.2. TRATAMENTO TÉRMICO**

O tratamento térmico foi efetuado a  $167 \pm 2$  °C. O procedimento consistiu em aquecer os CP de PET injetado, em estufa previamente aquecida na temperatura desejada por 2 horas. Após, a estufa foi desligada com os CP em seu interior deixando atingir a temperatura ambiente. A escolha da temperatura de 167 °C deveu-se ao fato de necessitarmos uma temperatura acima daquela de trabalho proposta e acima da temperatura da faixa de cristalização do PET ( $T_c = 135$  °C), tornando possível a cristalização.

### **3.3. DISPOSITIVO DE COMPRESSÃO E MOLDE <sup>119</sup>**

Geralmente, equipamentos de alta capacidade de compressão geram medidas grosseiras em função das limitações instrumentais. A magnificação da pressão em equipamentos de menor capacidade é uma alternativa para obtenção de dados altamente precisos. A Figura 3.3.1 apresenta o desenho esquemático do amplificador de forças utilizado nos testes de compressão, o qual possui requerimento de depósito de patente número MU7903031-9 <sup>118</sup>. O dispositivo foi acoplado a um dinamômetro Instron® modelo 4466, equipado com uma célula de carga compressão – tensão de 10 kN. O sistema é baseado no princípio de Pascal, com dois sistemas de cilindros hidráulicos, interconectados por um tubo de aço inoxidável.

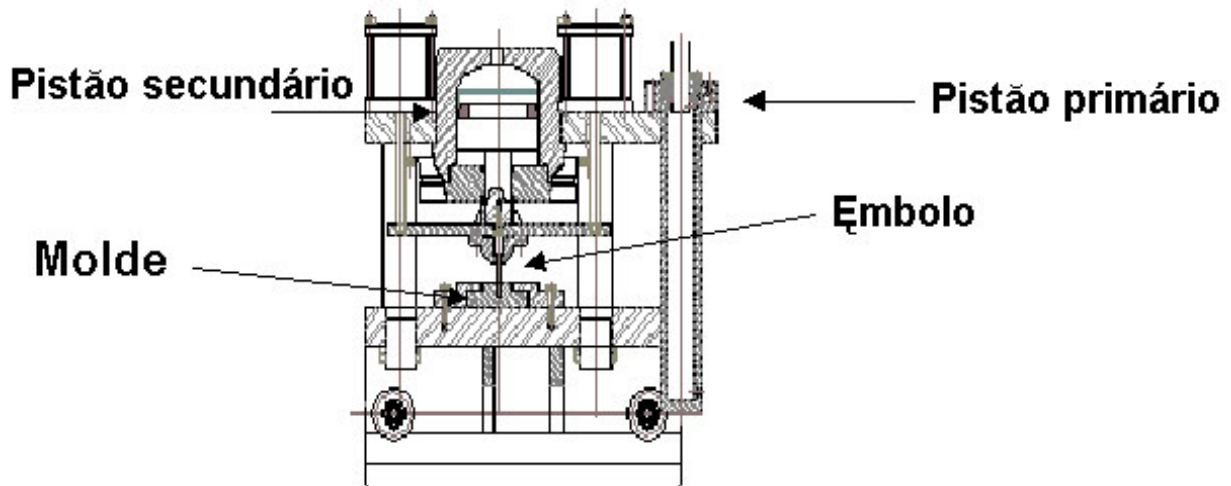


Figura 3.3. 1: Vista Esquemática do equipamento de deformação por compressão plana “Amplificador de Forças”.

O pistão primário, com os movimentos controlados pelo dinamômetro, empurra o fluido para o pistão secundário. A ampliação da força é determinada pela relação de áreas da seção transversal entre o pistão secundário e o primário. Apresenta uma magnificação de 22:1, suficiente para o propósito do presente estudo. O pistão secundário, por sua vez, empurra o êmbolo retangular fazendo com que o corpo de prova, posicionado no canal do molde, seja comprimido. As dimensões de todas as peças do amplificador foram cuidadosamente calculadas de tal forma que a deformação elástica do sistema fosse negligenciável frente às leituras de deformação nos CP ensaiados. O deslocamento é estritamente definido pelo movimento do pistão primário. A compressibilidade do óleo hidráulico, bem como a eventual dilatação devido a pressão do tubo de interconexão entre os cilindros, foram devidamente corrigidos através de uma curva de calibração. A curva consiste de um gráfico do deslocamento do pistão primário com o sucessivo aumento da força, mantendo-se fixo o pistão secundário. Adicionalmente, a força de fricção, provocada pelos anéis de selagem dos pistões, foi descontada apropriadamente das curvas de carga – deslocamento, obtidas nos ensaios dos CP. Corresponde à carga que aparece instantaneamente após o início do ensaio,

sem deslocamento mensurável. O valor desta carga foi descontado homogeneamente em toda a curva, pois o mesmo mostrou-se independente da posição de deslocamento dos pistões.

Muitas vantagens podem ser salientadas quando o amplificador de forças é utilizado. Uma das mais importantes é a magnificação dos eventos deformacionais discretos. O deslocamento no pistão secundário, o qual corresponde diretamente a deformação do corpo de prova, é tão pequeno quanto o inverso da força de magnificação. Uma vez que o deslocamento é medido no pistão primário, ou melhor, no dinamômetro, a resposta dos eventos de deformação é obtida ao longo de um deslocamento ampliado em número de vezes quanto for a magnificação da força. Isto permite a visualização mais detalhada dos eventos da deformação plástica. A imprecisão dos parâmetros, no entanto, não cresce com a magnificação, desde que as correções apropriadas sejam feitas, conforme descrição anterior.

O êmbolo e o molde em canal que são utilizados na deformação, posicionados abaixo do pistão secundário, são apresentados Figuras 3.3.2. O canal é construído em aço inoxidável altamente polido. As dimensões internas do canal são 6,35 mm de largura, 20,00 mm de altura e 100,00 mm de comprimento, com as extremidades longitudinais abertas. O corpo do canal possui ao seu redor cinco passagens paralelas de fluido térmico. Adicionalmente, abaixo do canal um pequeno orifício comporta um termopar para leitura da temperatura. Dois êmbolos, que cabem justo no canal, podem ser utilizados. Um tem comprimento de 100,00 mm e outro de 45,00 mm. O uso de um ou de outro é em função da força do dinamômetro.

A Figura 3.3.3 apresenta a montagem do equipamento com a projeção frontal e posterior.

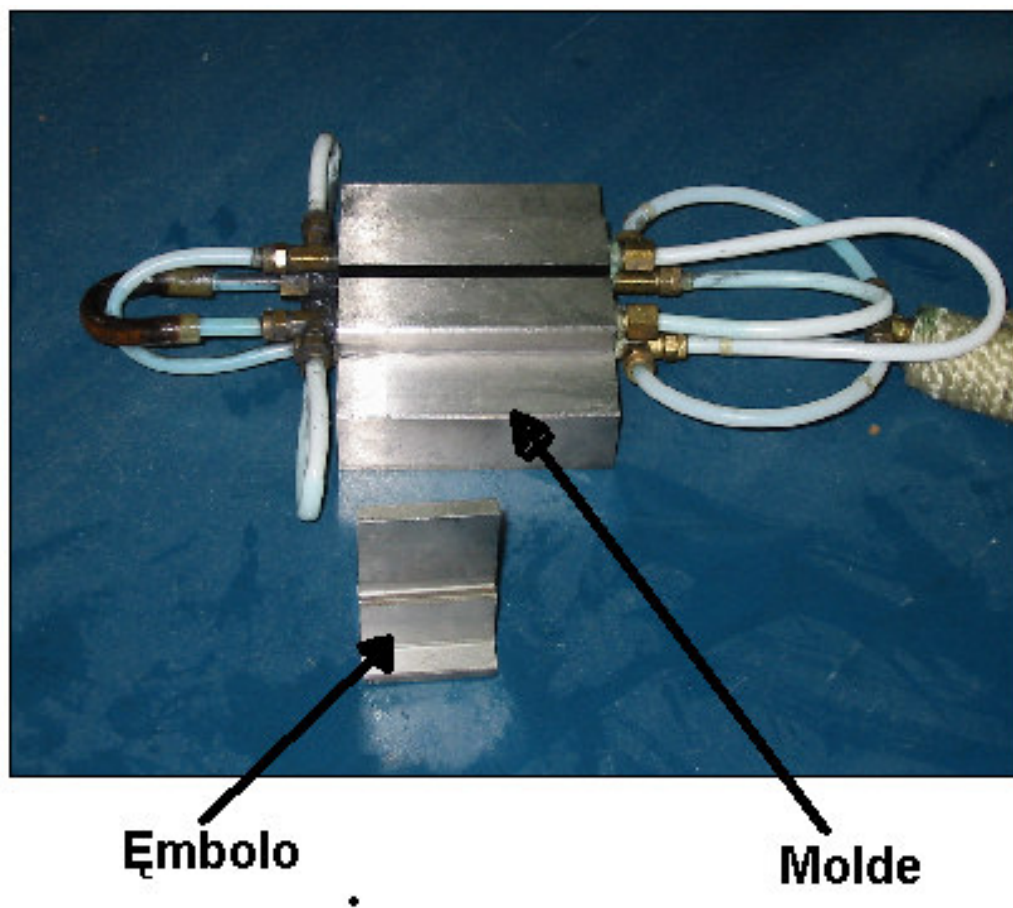


Figura 3.3. 2: Êmbolo e molde em canal utilizado na deformação por compressão.

#### *Molde*

O molde é construído em aço inoxidável altamente polido, especialmente na superfície interna do canal e na face inferior do êmbolo.

#### *Reprodutibilidade*

Segundo dados apresentados por Tokumoto<sup>119</sup>, no estudo realizado por ele em corpos de prova de polipropileno isotático, as diferenças nas curvas observadas em testes de reprodutibilidade apresentaram magnitudes muito inferiores às diferenças de interesse nos ensaios dos CP. Os corpos de prova de PET deformados utilizados neste estudo foram repetidos 3 vezes para cada amostra e condições de ensaios realizadas. Sendo assim, as conclusões tomadas a partir dos dados do ensaio de compressão, não estão sujeitas a erros de interpretação por problemas de reprodutibilidade.

## Montagem

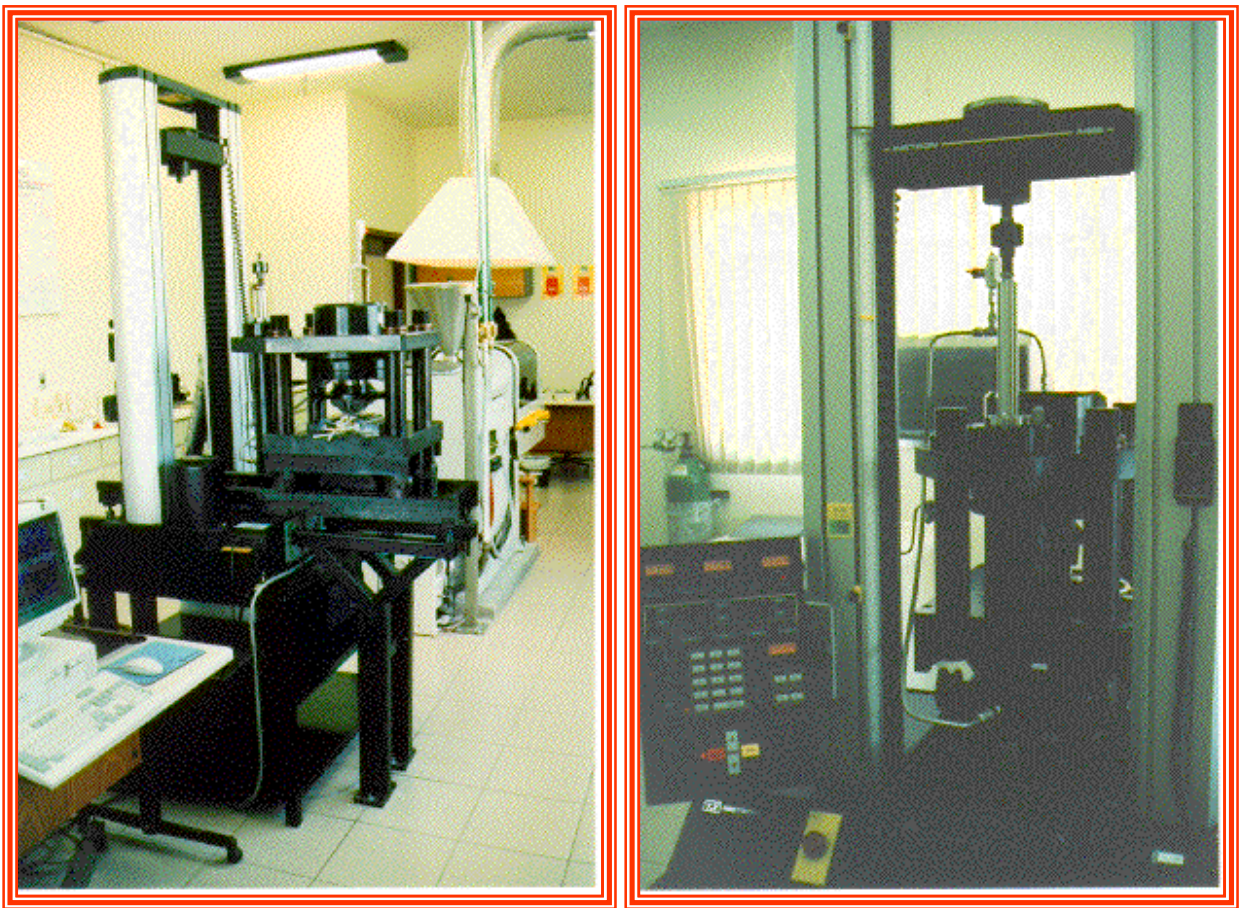


Figura 3.3. 3. Montagem do amplificador de forças no dinamômetro: vistas frontal e lateral.

### 3.4. PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

O Processo de deformação plana por compressão consiste em aplicar uma carga sobre um material inserido em um molde tipo canal e analisar seu comportamento tensão-deformação frente a carga aplicada. A vantagem deste processo está em obter uma deformação homogênea no alcance total da tensão aplicada, podendo ser interrompida em qualquer nível de tensão para se estudar a textura atual ou a orientação molecular. Além disso, este método evita falsos fenômenos, tais como microempescoamentos (*micronecking*), observado por Peterlin<sup>65</sup>, os quais são produzidos durante o processo de tração uniaxial.

Para adaptar os CP de PET ao tamanho da câmara, os mesmos foram cortados nas dimensões de 6,35 mm de largura e 45,00 mm de comprimento com uma espessura inicial de 3,20 mm, sendo utilizado somente a parte central das barras injetadas. Segundo a literatura<sup>120,121</sup>, corpos de prova obtidos na forma de barras injetadas apresentam morfologia diferente entre as regiões central (fluxo) e laterais (paredes do molde), ocasionadas pela diferença de fluxo e temperatura de resfriamento. Para cada condição de deformação (temperatura, taxa de deformação e tensão final aplicada) foram efetuadas três medidas a fim de obter-se reprodutibilidade. As superfícies inferior e superior da câmara foram pulverizadas com uma camada de Sulfeto de Molibdênio ( $\text{MoS}_2$ ) com a finalidade de diminuir o atrito<sup>122</sup>. A temperatura do molde foi mantida constante e monitorada com o auxílio de um termopar colocado no interior do molde e de um termômetro na parte externa do molde, próximo a saída do material escoado do molde. A temperatura da sala de ensaio foi climatizada a  $T=25 \pm 2$  °C.

O dinamômetro utilizado, acoplado ao equipamento “Amplificador de forças”, foi um INSTRON modelo 4466, com capacidade para 10 kN. A taxa de ensaio controlável para este modelo de equipamento é de 0,001 a 500 mm/min, com precisão de deslocamento de  $\pm 0,15\%$ , A resolução no controle da posição é de  $\pm 0,057 \mu\text{m}$ . A célula de carga, com capacidade nominal para 10 kN tração – compressão possui uma precisão de  $\pm 0,025\%$ <sup>123</sup>. A interface GPIB – PC 11A, NI – 488.2 da National Instruments foi utilizado para comando e aquisição de dados através do programa INSTRON Series IX. O princípio de funcionamento do equipamento consiste em controlar o deslocamento e a taxa de deslocamento e adquirir os dados de carga (ou força) durante o ensaio.

Para os cálculos de tensão, a área de compressão correspondeu à superfície de contato do êmbolo com a amostra. Os segmentos da barra que escoaram para fora do canal e do êmbolo durante o ensaio foram descartados. Os CP foram deformados nas temperaturas de



25 °C, 50 °C, 60 °C, 90 °C, 100 °C e 110 °C e tensões finais aplicadas de 156 MPa, 390 MPa e 625 MPa. A tensão final aplicada de 625 MPa corresponde a tensão máxima permitida respeitando-se o limite de segurança do equipamento INSTRON. A taxa de compressão também foi monitorada em diferentes níveis: 0,3 mm/min, 2,7 mm/min e 13,5 mm/min (taxa referente ao pistão secundário do equipamento *Amplificador de Forças*). A razão de compressão ou compressão em percentual ( $\epsilon$  ou  $\epsilon\%$ ) é definida aqui como  $\frac{L_0 - L_f}{L_0} \times 100$ , onde  $L_0$  é a altura inicial e  $L_f$ , a altura final. Após a prensagem a amostra era retirada rapidamente e resfriada em jato de ar frio<sup>124</sup>, com finalidade de reduzir o fenômeno de relaxação do material.

As coordenadas de deformação adotadas foram (Figura 3.4.1):

DF: direção do fluxo de escoamento do material deformado (eixo X)

DT: direção transversal ao escoamento (eixo Y) (*direção das paredes da câmara*)

DC: direção de compressão (eixo Z)

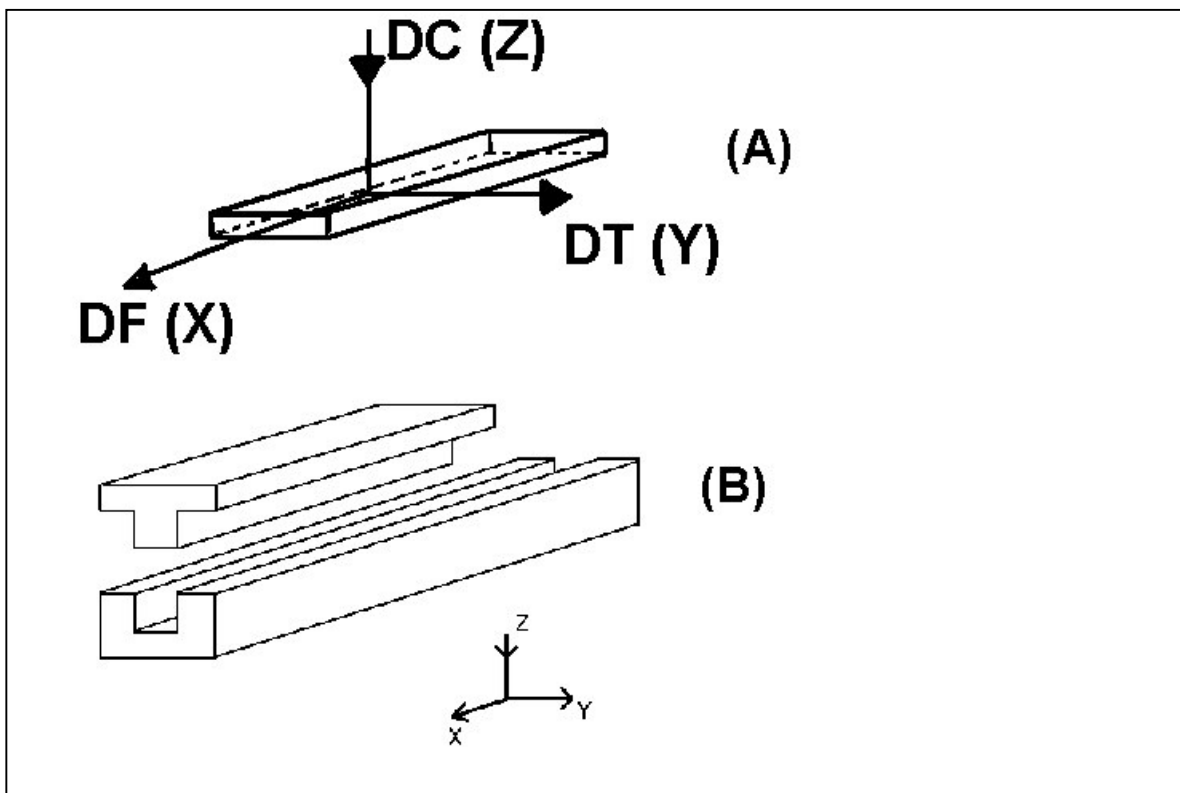


Figura 3.4. 1: Coordenadas adotadas para deformação por compressão plana do PET na barra injetada (A) e na câmara de prensagem (B).

A Figura 3.4.2 apresenta um esquema do modo de preparação das CP para a deformação do PET

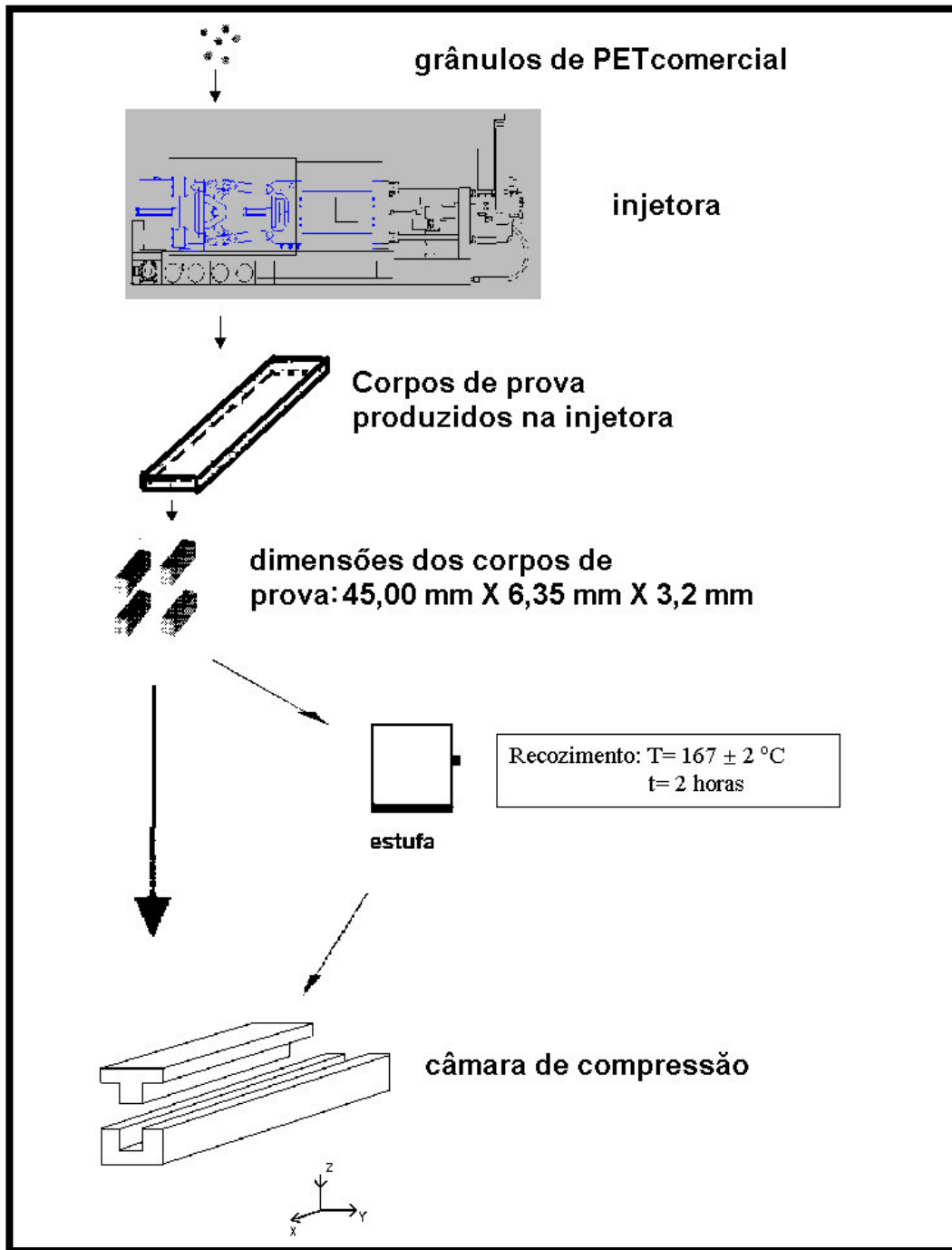


Figura 3.4. 2: Visão geral do método de preparação dos CP de PET

## 3.5. METODOLOGIA PARA ANÁLISE DOS CORPOS DE PROVA APÓS DEFORMAÇÃO POR COMPRESSÃO PLANA

### 3.5.1. MEDIDAS DE DENSIDADE

As medidas de densidade foram realizadas utilizando-se o método de empuxo (seção 2.8). A densidade do álcool isopropílico foi de 0,785 g/cm<sup>3</sup>, obtida com o auxílio de um densímetro, em temperatura de 23 ± 2 °C .

Para se determinar o índice de cristalinidade dos CP, utilizou-se a equação 3.5.1.1 com os valores de densidade medida para a amostra ( $\rho_{am}$ ), da densidade do material totalmente amorfo ( $\rho_a = 1,333 \text{ g/cm}^3$ ) e aquele totalmente cristalino ( $\rho_c = 1,455 \text{ g/cm}^3$ ) tabelados<sup>22</sup>.

$$X_c^p = \frac{\rho_{am} - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \times 100 \quad \text{equação 3.5.1.1}$$

Foi utilizada uma balança analítica com precisão de 0,0001g ou 0,1 mg, um copo de Becker de vidro com capacidade de 150 mL, um termômetro, sistema de pesagens de sólido, composto por uma panela perfurada (tela) que permanecerá submersa no líquido e uma superior (fora do líquido) para pesagem da amostra. Este conjunto é colocado suspenso no suporte da balança. Posteriormente, a parte inferior do conjunto é colocada submersa no copo de becker em álcool isopropílico<sup>125</sup>. O copo de becker encontra-se sobre a mesa de balança a fim de eliminar sua influência na pesagem. Com o auxílio de um termômetro mede-se a temperatura do solvente e a temperatura do ambiente. Deve-se eliminar a presença de bolhas. Anota-se o peso do sistema (PA). Com o auxílio de uma pinça coloca-se a amostra na panela superior e anota-se o valor (Peso ‘PS’, peso da amostra na panela superior). Retira-se a amostra do prato superior e delicadamente coloca-se no prato perfurado, determinado o peso da amostra submersa (Peso ‘PI’, peso da amostra e sistema submerso). Em todas as pesagens foi necessário esperar aproximadamente 1 minuto para se obter as medidas. Para cada amostra foram medidos três valores de densidade sendo utilizado como valor a média das densidades calculadas.

## CÁLCULO

Volume do líquido deslocado =  $(PS - PI)/(Densidade\ do\ líquido)$  (equação 3.5.1.2)

Massa de água a 23 °C = Volume do líquido X 0,99754 g/mL (equação 3.5.1.3)

$S_p\ gr\ 23/23\ °C = [(PS - PA)/(Massa\ de\ água\ 23\ °C)]$  (equação 3.5.1.4)

Observação:

1- A metodologia usada aqui permite determinar a densidade de líquidos e sólidos a temperatura ambiente. É necessário converter estas densidades para a temperatura de 23 °C. Isto pode ser feito calculando a massa da água a 23 °C, usando a densidade da água a esta temperatura.

$$T = 23\ °C \quad 0,99754\ g/cm^3$$

2- Recomenda-se a determinação da densidade de três corpos de prova por amostra.

3- Sendo  $(PS - PI)$  = massa de líquido deslocado pelo correspondente volume do corpo. Dividindo-se este valor pela densidade do solvente, tem-se o volume ocupado pelo líquido. Multiplicando este volume pela densidade da água a 23 °C, tem-se a massa de água, possibilitando descobrir a densidade específica.

### 3.5.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

No estudo da deformação por compressão plana, foi utilizado o equipamento DSC-4 da Perkin Elmer, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, faixa de temperatura de 40 °C até 300 °C e atmosfera de nitrogênio. Na calibração do DSC foi utilizado o elemento químico Índio, considerado um dos padrões de calibragem. A massa dos CP foi de aproximadamente  $3,0 \pm 0,2$  mg.

O grau de cristalinidade foi calculado através da equação 2.9.1. sendo que para o PET 100% cristalino foi utilizado o valor de  $\Delta H_{100} = 120\ kJ/mol$ <sup>81,126</sup>

### **3.5.3. DIFRAÇÃO DE RAIOS - X**

O estudo através da difração de raios – X alto ângulo (WAXD), utilizando a geometria  $\theta - 2\theta$  (feixes paralelos), onde observa-se os planos cristalinos paralelos a superfície da amostra, foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS (CME / UFRGS). Os CP foram posicionados perpendicular ao sentido Z (compressão).

As medidas de WAXD dos CP de PET foram obtidos no difratômetro Philips X'PERT MRD do CME – UFRGS. Os padrões de difração foram coletados em uma geometria  $\theta - 2\theta$ , de feixes paralelos onde se investigou somente os planos paralelos à superfície, os quais satisfazem a condição de Bragg. A radiação utilizada foi Cu  $K\alpha$  e o comprimento de onda foi 1,5405 Å. O equipamento foi operado com uma tensão de 45 kV e corrente 40 mA, o intervalo angular de contagem foi de 10° a 50°, o passo angular foi de 0,02° e o tempo de contagem foi de 15 segundos/pontos. As espessuras dos CP variam de 0,3 a 3,2 mm para os CP deformados e não deformados. Vale salientar, que a espessura mínima aceitável para as medidas de difração de raios-X é de 0,6 mm<sup>12</sup>. Neste caso, para realizar as medidas fez-se um empilhamento de três CP para que fosse alcançada a espessura mínima permitida.

### **3.5.4. MEDIDAS SIMULTÂNEAS POR ESPALHAMENTO DE RAIOS-X EM ALTO ÂNGULO (WAXS) E ESPALHAMENTO DE RAIOS-X EM BAIXO ÂNGULO (SAXS).**

Corpos de prova de PET sem tratamento térmico e com tratamento térmico, com e sem deformação por compressão plana, foram analisados simultaneamente através das técnicas de Espalhamento de Raios – X a Alto Ângulo (WAXS) e Baixo Ângulo (SAXS). Estas medidas foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS/ Campinas-SP)<sup>127</sup>, na linha D11A – SAS. O comprimento de onda utilizado foi de 1,608 Å e o tempo de exposição de 900 s. Nas medidas de SAXS e WAXS, os dados foram coletados em um detetor tipo Image Plate 2D (bidimensional) instalado a uma distância D=973,45 mm para o SAXS e 150 mm de raio para a câmara de WAXS (tipo Debye – Scherrer), conforme representado na Figura 3.5.4.1 As imagens obtidas pelo detetor image plate foram varridas em um scanner tipo Storm 820 – Phosphor Screen, série: 91094, da Molecular Dynamics, com auxílio do

programa Molecular Dynamics versão 4.1 As resoluções utilizadas foram de 50 micra/pixel para WAXS e 200 micra/pixel para imagens de SAXS.

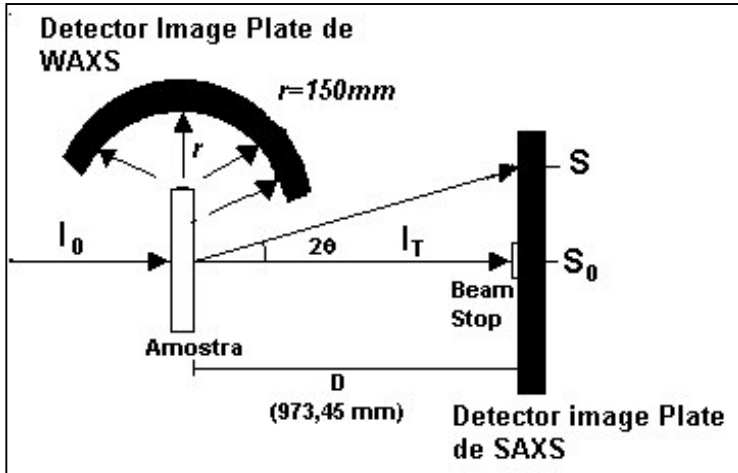


Figura 3.5.4. 1 Visão esquemática das medidas de SAXS e WAXS simultâneas.

As coordenadas de ensaio adotadas para a posição da amostra e do detetor de SAXS foram as mesmas utilizadas no sistema de deformação (Figura 3.3.1), conforme Figura 3.5.4.2

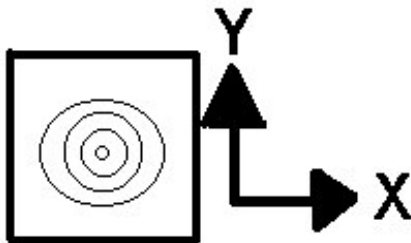


Figura 3.5.4. 2: Coordenadas do detetor de SAXS Image Plate.

Assim sendo, o feixe de luz síncrotron atravessa a amostra em direção paralela à direção de compressão (sentido Z) e conseqüentemente perpendicular as direções X (escoamento) e Y (transversal). As mesmas coordenadas foram adotadas para o detetor image plate.

Para medidas de SAXS, o intervalo angular de contagem foi de  $0^\circ$  a  $2,2^\circ$  e para WAXS,  $10^\circ$  a  $50^\circ$ .

Posteriormente, as imagens foram analisadas através do programa ImageJ (Scion Corporation)<sup>128</sup>. Este programa permite a análise de imagens digitalizadas. Uma imagem

poderia ser definida como um arranjo bidimensional<sup>129</sup>, sendo que cada elemento deste arranjo é uma quantidade discreta que se chama *pixel*, que é uma abreviatura de *picture element*. Para definir um ponto numa imagem, de maneira inequívoca, precisa-se de coordenadas (x,y) e de um valor inteiro que represente a intensidade do *pixel*. Este valor depende da sensibilidade do equipamento com o qual a imagem foi digitalizada.

Em imagem de 8 *pixels*, pode-se ter 2<sup>8</sup> (256) intensidades diferentes para cada *pixel*, ou seja, 256 tons de cinza. Portanto, o menor valor associado a um *pixel* é o valor zero (preto). De um modo geral, imagens microestruturais com resolução espectral de 256 tons de cinza podem ser adequadamente processadas sem perda significativa de informação<sup>129</sup>.

Cada *pixel* possui uma determinada distância em relação a um ponto central de uma figura. Utilizando o programa ImageJ foi possível traçar uma reta passando pelo centro da imagem digitalizada (Figura 3.5.4.3). Desta reta, obtêm-se as coordenadas (X,Y), onde X é a distância *d* para cada *pixel* em relação ao centro da imagem. Utilizando-se a distância *d* (*pixel*) e a distância D da amostra – detetor, pode-se relacioná-las com o ângulo de espalhamento  $\theta$ , através da equação 3.5.4.1

$$\frac{d}{D} = \tan 2\theta \quad (\text{EQUAÇÃO 3.5.4.1})$$

A partir do ângulo de espalhamento  $\theta$ , obtêm-se o vetor de espalhamento *q* através da equação 3.5.4.2

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta \quad (\text{EQUAÇÃO 3.5.4.2})$$

O vetor de espalhamento *q* permite relacioná-lo com a intensidade de espalhamento através do gráfico I(q) versus *q* possibilitando a análise morfológica do material. As demais correções necessárias foram feitas de acordo com a descrição anteriormente feita no item 2.10.4.4. Todo este procedimento foi efetuado tanto para um corte da imagem no sentido equatorial (horizontal) como meridional (vertical).

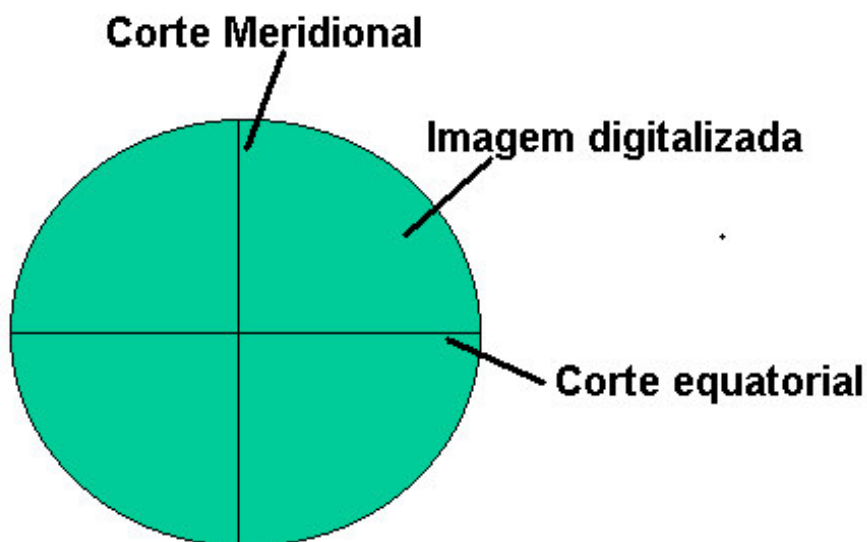


Figura 3.5.4.3: Corte esquemático da imagem digitalizada de SAXS

Para o WAXS , após a digitalização, as imagens foram tratadas semelhante ao SAXS. Um corte na imagem (Figura 3.5.4.4) forneceu um gráfico do tipo distância (X) *versus* intensidade (Y). A conversão da distância em valores de ângulo  $2\theta$  foi obtida através da equação 3.5.4.3

$$IP(2\theta) = d \frac{1}{150} \frac{180}{\pi} \quad (\text{EQUAÇÃO 3.5.4.3})$$

onde,

$IP(2\theta) = 2\theta$  (em graus);

150 = distância amostra – detetor de WAXS;

$180 / \pi$  = conversão radianos para graus.

$d$  = distância *pixel* – início do corte na figura digitalizada

O valor de  $2\theta$  obtido deve ser corrigido a partir de um padrão de valores  $2\theta$  conhecidos. Neste caso, foi utilizado o padrão de alumina ( $Al_2O_3$ ). Este procedimento foi efetuado para todas os CP analisados neste trabalho.



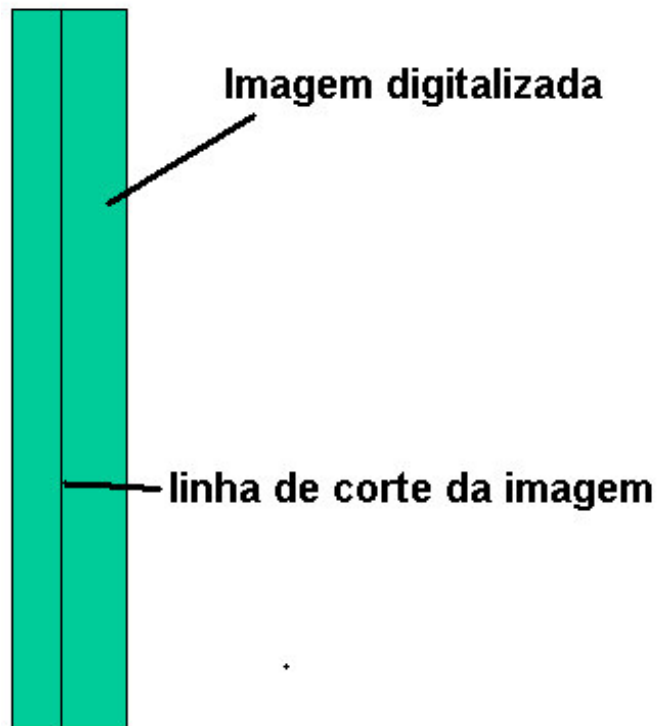


Figura 3.5.4.4: Corte esquemático da imagem digitalizada de WAXS

### 3.5.5. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Primeiramente, os CP permaneceram por 10 minutos em um recipiente contendo nitrogênio líquido, com o auxílio de 2 pinças os CP foram fraturados dentro do nitrogênio líquido para evitar modificações morfológicas. A fratura foi realizada no sentido paralelo ao fluxo, convencionado por X. A seguir, os CP foram fixados em um suporte metálico também chamado de *stub* e metalizados com uma fina camada de ouro (Au) de aproximadamente 22 nm de espessura, a fim de deixar o material com uma boa condutividade elétrica para melhorar o nível de emissão de elétrons<sup>130, 131</sup>. Neste caso, foi utilizado um *sputter coater* modelo SCD 005/Baltec. Por fim, os CP foram analisados no MEV, Philips – modelo XL30, pertencente ao Centro de Microscopia e Microanálises – CEMM/PUCRS. A tensão de aceleração utilizada para as análises foi de 15 kV.

Apesar do método da fratura não ser o mais indicado, pois muitas vezes induz a erros em função de artefatos (distorção de fenômenos como estrias, crack, etc.) introduzidos durante a fratura<sup>132, 133, 134, 135</sup>, permitiu utilizando fratura criogênica, a análise qualitativa da superfície dos corpos de prova utilizados.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo estão apresentados os resultados experimentais e discussões que contribuíram de forma efetiva para a compreensão da problemática proposta. Serão apresentados os resultados para o PET com e sem tratamento térmico, deformado por compressão plana, em diferentes condições, de acordo com as diferentes técnicas e métodos utilizados, observando o efeito da temperatura de deformação e a taxa de deformação além da tensão máxima de compressão aplicada durante a deformação do corpo de prova.

A utilização de diferentes técnicas no estudo do PET deformado por compressão plana permitiu avaliar comportamentos apresentados pelos corpos de prova deformados em diferentes dimensões estruturais. O monitoramento de deformação mecânica (curva tensão-deformação), bem como técnicas de medidas de densidade e DSC fornecem informações macro. Outras técnicas como MEV, SAXS, WAXS e WAXD permitem obter informações ou análise em escala de milímetro até alguns Ângstrons.

De acordo com a Figura 4.1, para o intervalo de 1 mm – 10  $\mu\text{m}$ , pode ser observado a morfologia esferulítica obtida através da técnica de MEV. Em escala de 100  $\text{Å}$  estamos nos referindo ao estudo de SAXS, onde é possível avaliar as estruturas associadas às dimensões significativamente maiores que as dimensões atômicas de alguns ângstroms e finalmente para dimensões de nanômetros até ângstroms refere-se ao estudo por WAXS / WAXD, onde analisa-se a rede cristalina do material.

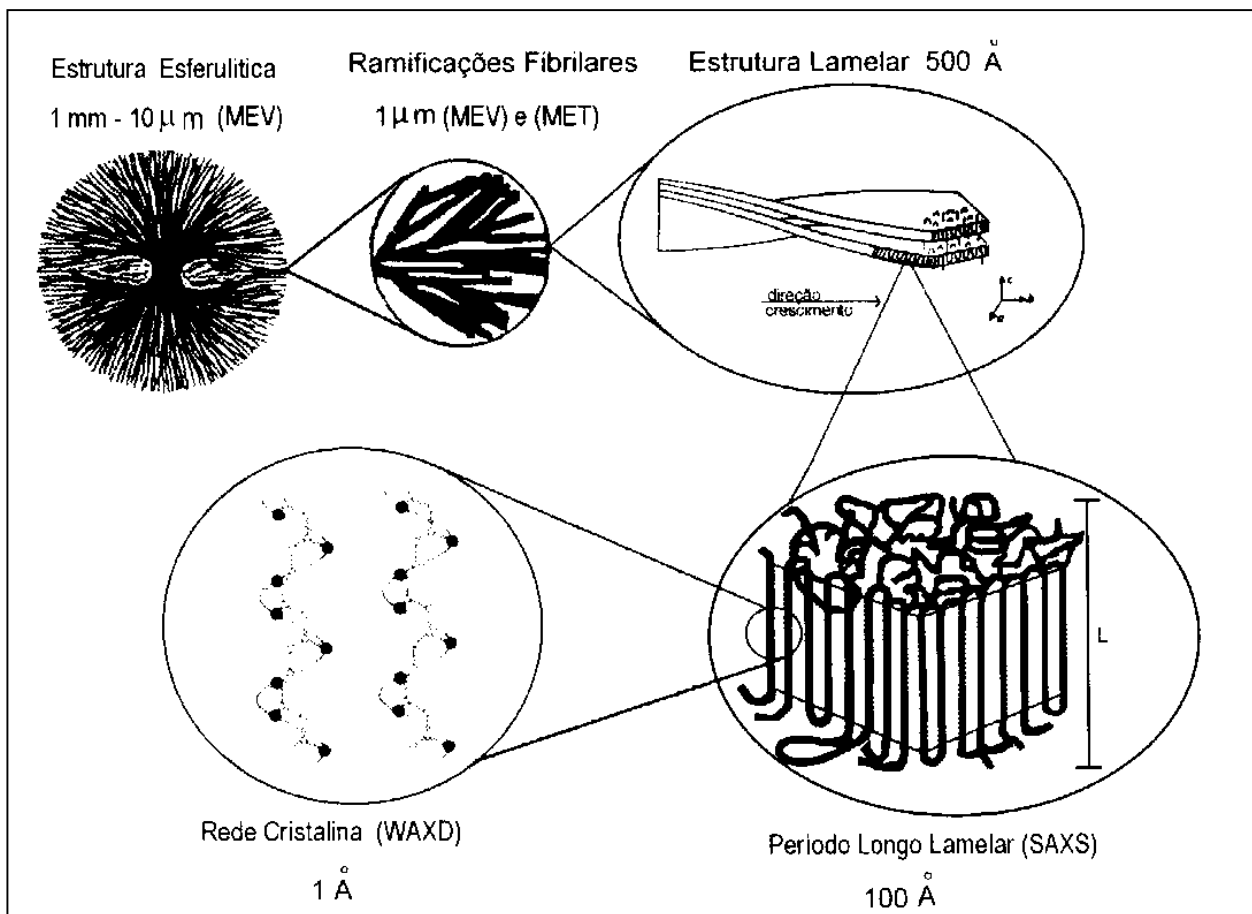


Figura 4. 1 Visão geral das diversas estruturas com suas respectivas dimensões<sup>9</sup>.

#### 4.1 COMPORTAMENTO MECÂNICO

As propriedades de resistência de sólidos<sup>136</sup> são facilmente representadas por um diagrama de tensão – deformação, que descreve o comportamento de uma espécie de secção uniforme sujeita a uma tensão axial. O comportamento reológico e mecânico dos CP deformados plasticamente provêm de inúmeras mudanças nas estruturas morfológicas ocorridas durante o fluxo<sup>137</sup>. Uma característica de materiais poliméricos é que seu comportamento mecânico é fortemente afetado pela temperatura. Materiais poliméricos, sejam amorfos ou semicristalinos, tendem a mudar sua resistência e rigidez, por várias ordens de magnitude ao passar através de uma ou mais regiões de temperaturas. A passagem da temperatura por regiões de maior amolecimento depende sobretudo de forças intra e

intermoleculares que operam em determinado polímero e variam com a composição. Todos os resultados experimentais a seguir não apresentaram qualquer ruptura nos CP até a tensão final aplicada de 625 MPa.

**Em todos os gráficos de curvas tensão–deformação representados neste trabalho, as legendas referem-se a tensão e deformação por compressão plana, exceto quando indicados do contrário. Visto que todas as amostras foram inicialmente injetadas, tendo posteriormente algumas sofrido tratamento térmico, serão utilizados somente os termos: com tratamento térmico e sem tratamento térmico, para diferenciar o material quanto a sua história térmica.**

A escolha das temperaturas de deformação foram baseadas nas características apresentadas do CP de PET, tais como  $T_g$ ,  $T_c$  e  $T_m$ . A Tabela 4.1.1 apresenta os valores de temperatura obtidos para corpos de prova de PET com e sem tratamento térmico. Os CP utilizados apresentam faixa de temperatura  $T_g$  entre 67 °C e 78 °C, possibilitando a utilização de temperaturas de deformação abaixo e acima da  $T_g$ . As temperaturas de deformação de 25 °C, 50 °C e 60 °C permitem a análise do comportamento frente a deformação em região vítrea, já as temperaturas de 90 °C, 100 °C e 110 °C permitem a análise na região elastomérica pois encontram-se na região entre a  $T_g$  e a  $T_m$ . Todas as temperaturas de deformação utilizadas encontram-se abaixo da temperatura de cristalização ( $T_c$ ) do PET, embora a temperatura de 110 °C encontre-se mais próxima da faixa de cristalização podendo sofrer mais facilmente os efeitos da cristalização do material. A temperatura de tratamento térmico utilizada ( $T=167$  °C) encontra-se entre as temperaturas de cristalização ( $T_c$ ) e fusão ( $T_m$ ). Esta temperatura é superior a faixa observada para a  $T_c$ , permitindo que o processo de cristalização ocorra completamente, como pode ser observado na Figura 4.1.1 para o CP de PET com tratamento térmico e não deformado, onde não observa-se a presença de pico de cristalização. Esta temperatura encontra-se muito abaixo da  $T_m$  diminuindo os efeitos causados pela mesma, como fusão de cristalitos imperfeitos ou de menor tamanho. Porém, para CP sem tratamento térmico e não deformado observa-se a presença de pico de cristalização, como foi observado anteriormente na Figura 3.1.

A diferença entre os valores de  $T_g$  observados para o PET sem tratamento térmico (70 °C) e com tratamento térmico (76 °C) pode estar relacionada com o enrijecimento da cadeia ocasionado pelo aumento da orientação e cristalinidade no PET com tratamento térmico além de forças intermoleculares que atuam no material.

Tabela 4.1.1: Caracterização via DSC de CP de PET deformados por compressão plana

|                           | T <sub>g</sub> (°C)    | T <sub>c</sub> (°C) | T <sub>m</sub> (°C) |
|---------------------------|------------------------|---------------------|---------------------|
| CP                        | Faixa<br>(ponto médio) | Faixa<br>(Pico)     | Faixa<br>(Pico)     |
| Sem tratamento<br>térmico | 67 - 73<br>(70)        | 117 - 146<br>(135)  | 218 - 266<br>(253)  |
| Com tratamento<br>térmico | 72 - 78<br>(76)        | 120 - 154*<br>(136) | 211 - 260<br>(251)  |

\* A temperatura de cristalização do PET com tratamento térmico foi obtida através do termograma referente a segunda varredura de DSC, após aquecimento e resfriamento, visto que esta temperatura não foi observada na primeira varredura (aquecimento)

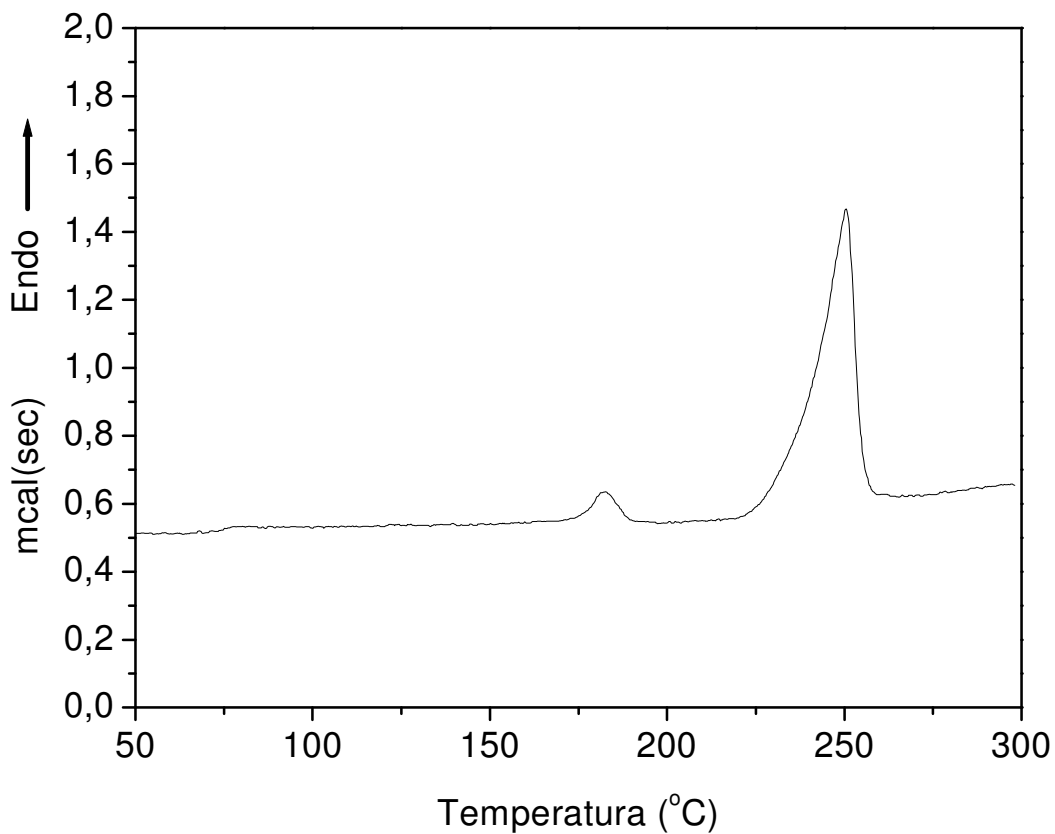


Figura 4.1.1: Termograma de DSC, referente a primeira varredura, obtido para CP de PET com tratamento térmico, não deformado. Taxa de aquecimento ( $\phi$ )=10 °C/min.

A Figura 4.1.2 apresenta uma curva de tensão – deformação por compressão típica, obtida na compressão de um corpo de prova de PET. Esta figura apresenta três regiões características e duas regiões de transição.

De acordo com a Figura 4.1.2, a curva tensão – deformação obtida por compressão plana apresenta três (3) regiões características: a primeira região é caracterizada por um aumento linear da curva tensão - deformação . A segunda, por um aumento da deformação com uma elevação muito baixa da tensão que é característico de deformação plástica. Nesta região, o material exibe deformação plástica “irreversível” com o aumento da deformação. Em outras palavras, a deformação plástica pode ser parcialmente revertida através do aquecimento do material, mas não meramente removendo-se a carga que está sendo aplicada<sup>11</sup>. A tensão na região plástica varia muito pouco com a deformação e podem ser até menores do que a tensão de escoamento. Nesta região, os segmentos moleculares movem-se e deformam-se sem significativa acumulação de orientação preferencial.

A terceira região é caracterizada por um forte aumento linear da curva tensão – deformação. A evolução da curva tensão – deformação ocasiona uma nova nanoestrutura. A inclinação da curva tende ao infinito. Neste ponto, o material colapsa em fragmentos, liberando um sinal semelhante a uma explosão. O fenômeno é compreendido como uma liberação da energia elástica armazenada durante o processo de deformação plástica. Estas três regiões foram definidas de acordo com o proposto para materiais metálicos<sup>138</sup>.

Em relação as regiões de transição, a primeira região é indicada como ponto de escoamento, que corresponde ao início dos eventos de deformação plástica no polímero, e é governada por um apropriado critério de escoamento. A segunda região é chamada de enrijecimento por deformação (*strain – hardening ou work hardening*), caracterizado por um aumento rápido da tensão com o aumento da deformação. O enrijecimento por deformação depende fortemente da temperatura<sup>25</sup>.

O teste mecânico de deformação por compressão plana foi utilizado com o objetivo de investigar o comportamento do PET frente a este tipo de deformação. As condições de preparação dos CP, tais como temperatura, taxa de deformação e tensão final aplicada, já discutidas anteriormente, estão resumidas na Tabela 4.1.2.

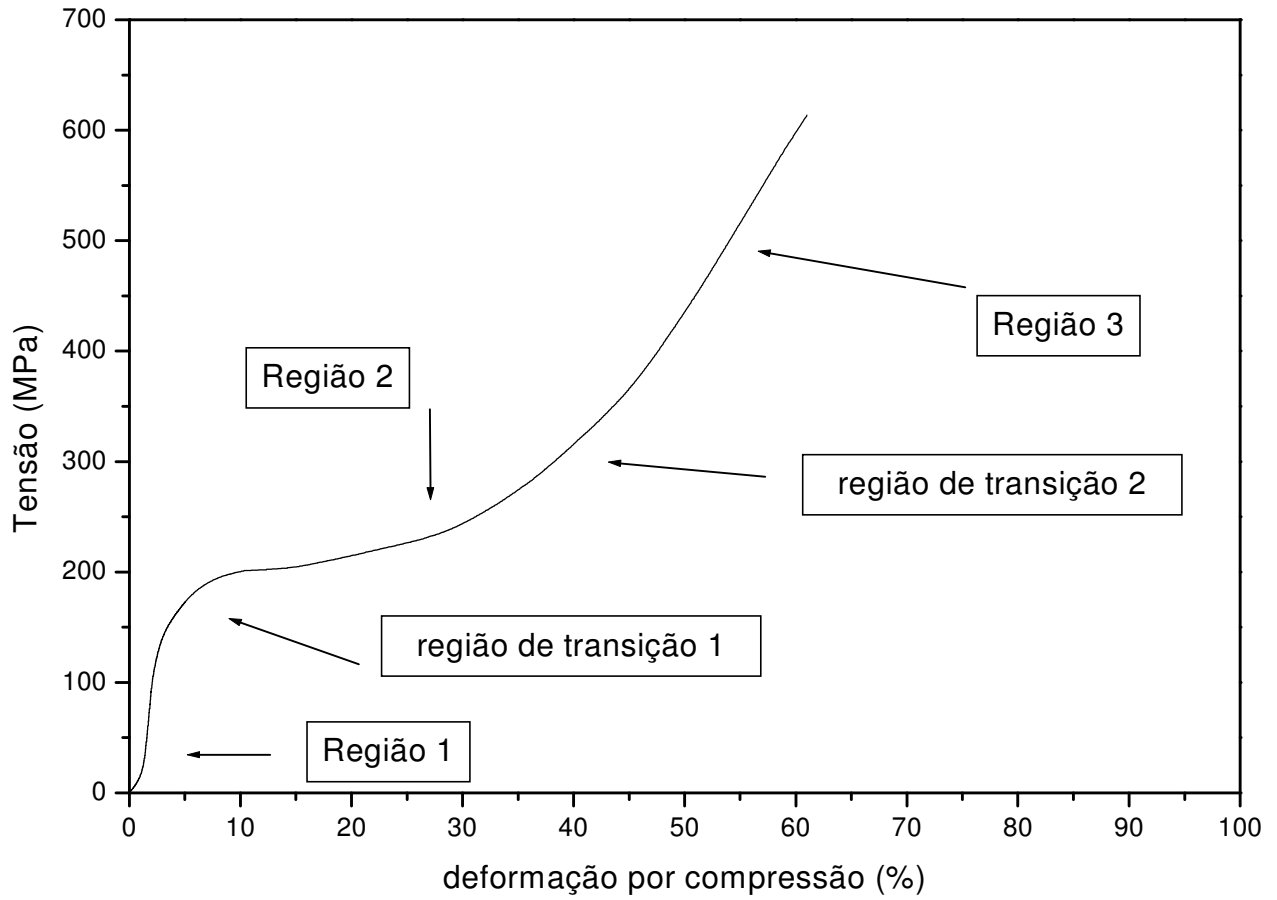


Figura 4.1.2 Curva de tensão–deformação por compressão de CP de PET com tratamento térmico, deformado plasticamente a temperatura de 25 °C,  $\phi=0,3$  mm/min e  $\sigma_f= 625$  MPa.

Tabela 4.1.2: Condições de deformação de CP de PET deformados por compressão plana.

|                                  |                    | Temperatura de deformação (°C) |    |    |    |     |     |
|----------------------------------|--------------------|--------------------------------|----|----|----|-----|-----|
| PET                              | Taxa de deformação | 25                             | 50 | 60 | 90 | 100 | 110 |
|                                  | (mm/min)           |                                |    |    |    |     |     |
| sem tratamento<br>térmico<br>(A) | 0,3                | X                              | X  | X  | X  | X   | X   |
|                                  | 2,7                | X                              |    |    | X  |     |     |
|                                  | 13,5               | X                              |    |    | X  |     |     |

|                                  |                    | Temperatura de deformação (°C) |    |    |    |     |     |
|----------------------------------|--------------------|--------------------------------|----|----|----|-----|-----|
| PET                              | Taxa de deformação | 25                             | 50 | 60 | 90 | 100 | 110 |
|                                  | (mm/min)           |                                |    |    |    |     |     |
| Com tratamento<br>térmico<br>(B) | 0,3                | X                              | X  | X  | X  | X   | X   |
|                                  | 2,7                | X                              |    |    | X  |     |     |
|                                  | 13,5               | X                              |    |    | X  |     |     |

A Figura 4.1.3 apresenta um conjunto de seis (6) curvas de tensão – deformação de CP de PET sem tratamento térmico obtidos em diferentes temperaturas de deformação, com taxa de deformação constante de 0,3 mm/min e tensão final aplicada de 625 MPa. As temperaturas de deformação abaixo da Tg foram 25 °C, 50 °C e 60 °C , e as temperaturas acima da Tg foram 90 °C, 100 °C e 110 °C.

A primeira região na Figura 4.1.3 (A, B e C), apresentam uma leve diminuição da tensão à temperaturas maiores. Na curva de tensão – deformação a 25 °C (Figura 4.1.3 A) verifica-se um primeiro ponto de escoamento próximo a 3% de deformação, seguido por um pequena área onde a tensão é praticamente constante. Após a deformação de 7%, a tensão aumenta e um segundo ponto de escoamento é observado, contudo sem queda de tensão. Em 50 °C (Figura 4.1.3 B) na curva de tensão – deformação observa-se uma área grande, provavelmente relacionada a existência de dois pontos de escoamento, mas não observa-se qualquer separação entre eles. Em 60 °C (Figura 4.1.3 C) a curva de tensão – deformação também apresenta dois pontos de escoamento. Todos os pontos de escoamento ocorrem em deformações abaixo de 15%. Este comportamento observado na região vítrea do material sugere a existência de reorientação das cadeias durante o processo de deformação fazendo com que as cadeias orientem-se, inicialmente, em direção contrária à compressão.



Pode-se observar que a inclinação da segunda região aumenta levemente com o aumento da temperatura. Este comportamento provoca aumento no enrijecimento por deformação e conseqüentemente modificação na estrutura do material. As três temperaturas de deformação apresentam características similares na terceira região, contudo leve deslocamento das curvas a deformações maiores ocorrem quanto mais próximo da temperatura  $T_g$  for a deformação.

Os resultados obtidos com os CP de PET sem tratamento térmico, acima da temperatura  $T_g$ , onde o material apresenta comportamento elastomérico, diferem daquele obtido em temperaturas abaixo da  $T_g$ . Como observa-se nas Figuras 4.1.3 (D, E e F), as curvas de tensão – deformação não apresentam a primeira região e região de transição, como observado para temperaturas de deformação abaixo da  $T_g$ . Este comportamento torna claro a possibilidade de maior facilidade de moldagem com fluxos maiores. Até aproximadamente 25% de deformação, não observa-se significativa alteração nas curvas de tensão – deformação. Acima desta porcentagem, o aumento da temperatura causa deslocamento das curvas para percentuais de deformação maiores e valores de enrijecimento por deformação superiores. É necessário lembrar que na região elastomérica, o movimento das cadeias torna-se facilitado e conseqüentemente, a resistência à deformação será menor.

Figura 4.1.3 Curvas de tensão – deformação por compressão de CP de PET sem tratamento térmico, deformado plasticamente em  $\dot{\phi}=0,3$  mm/min,  $\sigma_f= 625$  MPa e temperaturas de: (A) 25 °C , (B) 50 °C , (C) 60 °C, (D) 90 °C, (E) 100 °C e (F) 110C .

Valores iniciais de tensão-deformação podem ser observados através da ampliação do início das curvas de tensão *versus* deformação, referente as curvas apresentadas na Figura 4.1.3. Na Figura 4.1.4, observa-se as curvas até tensões de 100 MPa e deformações de até 5%. Análise das curvas ampliadas indica que para deformações em temperaturas abaixo da Tg, as curvas deslocam-se para deformações maiores e tensões menores, com o aumento da temperatura de deformação, principalmente na temperatura de 60 °C. Conforme observado na Tabela 4.1.1 esta temperatura encontra-se muito próxima da faixa de Tg , possibilitando maior movimento das cadeias, diminuindo a resistência ao escoamento. Para deformações ocorridas em temperaturas acima da Tg constata-se aumento da tensão com o aumento da temperatura

de deformação, principalmente para a temperatura de 110 °C. Este comportamento pode estar relacionado a proximidade desta temperatura com a faixa de temperatura de cristalização, aumentando a cristalinidade do material com consequente aumento da resistência a deformação.

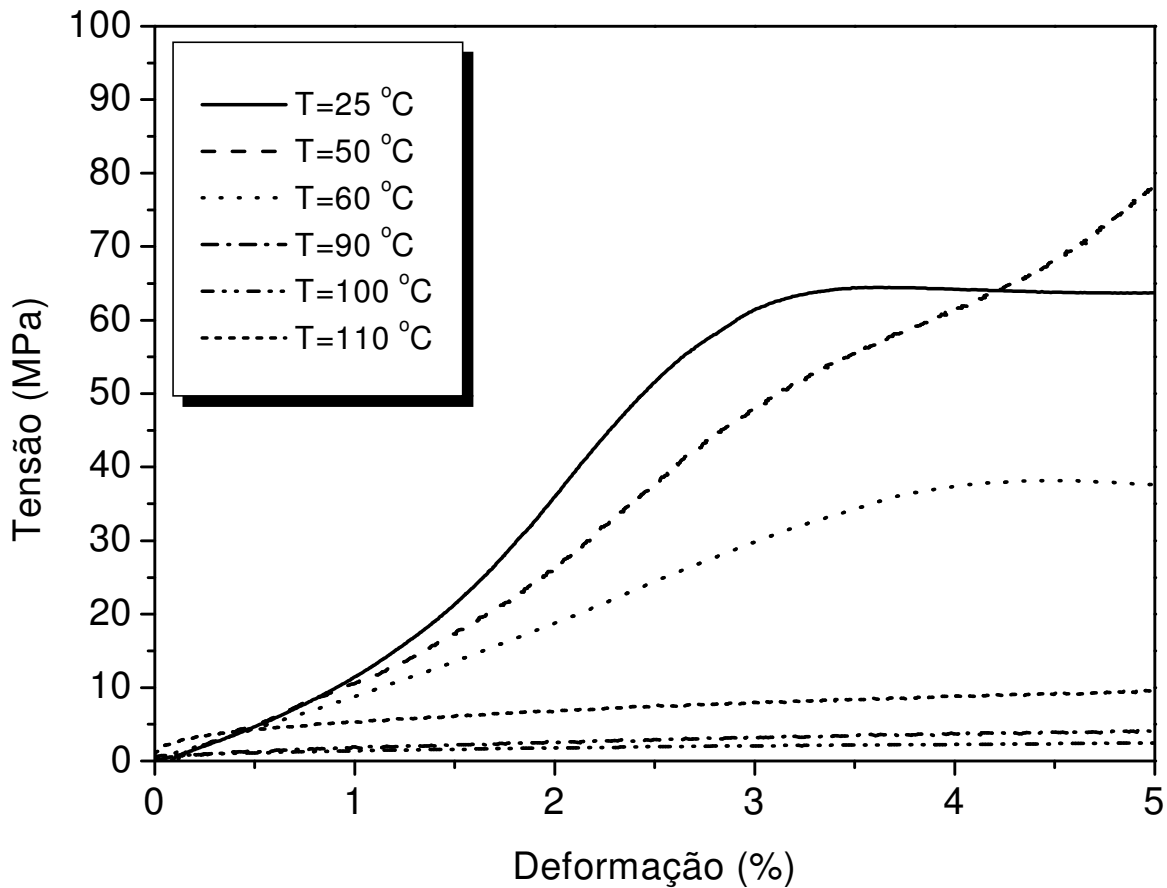


Figura 4.1.4: Ampliação da região inicial das curvas tensão-deformação apresentadas na Figura 4.1.3 para CP de PET com tratamento térmico, deformados a diferentes temperaturas

A Figura 4.1.5 apresenta um conjunto de seis (6) curvas de tensão – deformação para CP de PET com tratamento térmico, obtidas a diferentes temperaturas de deformação, com taxa de deformação constante de 0,3 mm/min e tensão final aplicada de 625 MPa. As temperaturas de deformação abaixo da temperatura Tg foram 25 °C, 50 °C e 60 °C, e as respectivas temperaturas acima da Tg foram 90 °C, 100 °C e 110 °C.

Todas as seis curvas, acima e abaixo da Tg, apresentam as três regiões características, contrário ao material sem tratamento térmico onde este comportamento é observado apenas para temperaturas abaixo da Tg (Figura 4.1.3 A, B e C) . Este comportamento está relacionado a bem definida história térmica do material.

De acordo com as Figuras 4.1.5 (A, B e C) o aumento da temperatura causa leve diminuição da tensão na região elástica (primeira região), no ponto de escoamento e conseqüentemente na região plástica. Um deslocamento sistemático da curva a valores de deformação maiores foi observado. Além disso, observa-se que os CP de PET com tratamento térmico apresentaram maior resistência à deformação do que os de PET sem tratamento térmico. O processo de tratamento térmico aumenta a resistência ao calor e estabilidade dimensional de polímeros amorfos e semicristalinos, quando submetidos a temperaturas elevadas. Este processo aumenta a resistência mecânica do polímero eliminando tensões internas acumuladas e conseqüentemente possibilidades de fraturas nos artefatos. Sabe-se que o processo de tratamento térmico em polímeros semicristalinos causa alteração no grau de cristalinidade, na estrutura do cristal, promovendo melhorias do cristal, aumento da espessura lamelar, diminuição da concentração de defeitos e geralmente induz alterações na orientação das partes amorfo e cristalino do material<sup>139, 140</sup>.

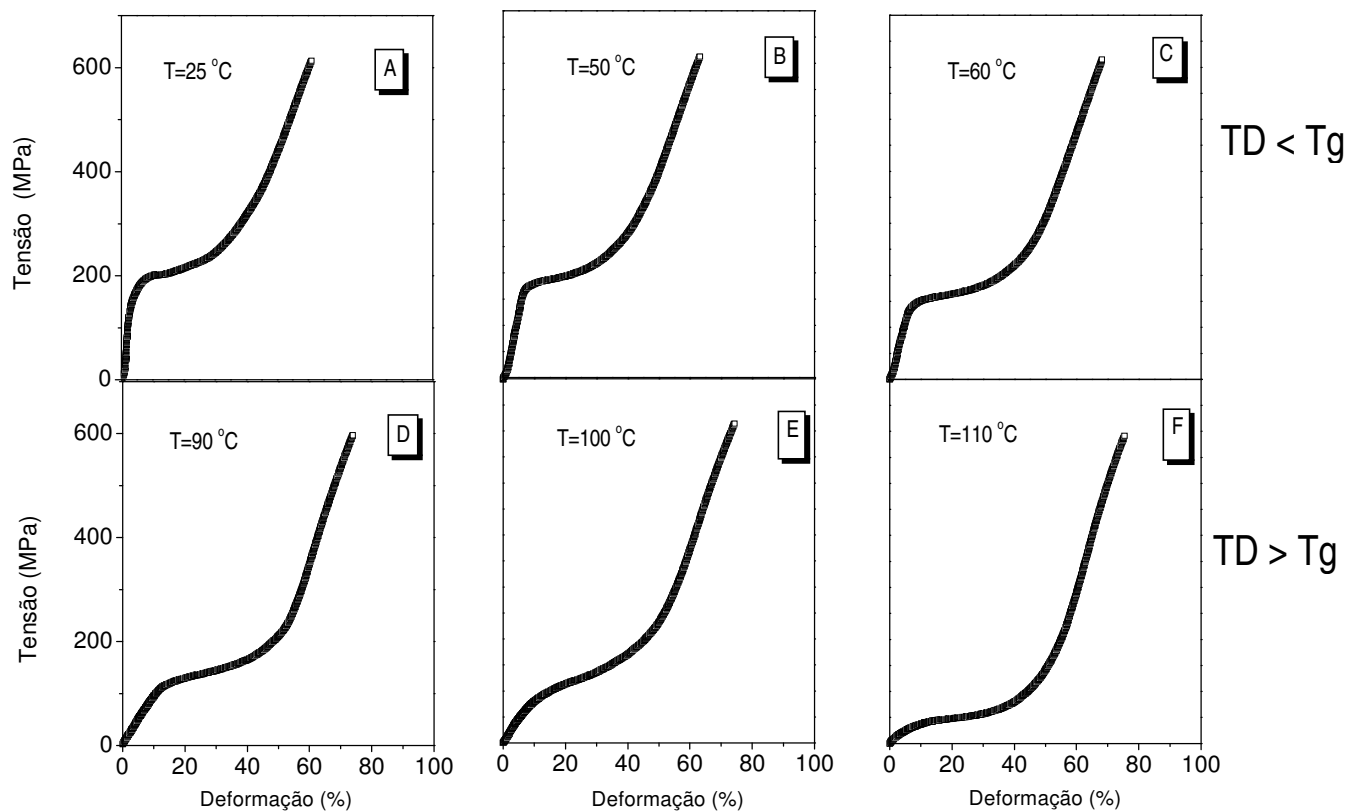


Figura 4.1.5. Curvas de tensão – deformação por compressão de CP de PET com tratamento térmico, deformado plasticamente em  $\dot{\phi}=0,3$  mm/min,  $\sigma_f= 625$  MPa e temperaturas de: (A) 25 °C , (B) 50 °C , (C) 60 °C, (D) 90 °C, (E) 100 °C e (F) 110°C .

A comparação entre os resultados das Figuras 4.1.3 (D, E e F) e aquelas da Figura 4.1.5 (D, E e F) demonstram um comportamento diferente do material com tratamento térmico e sem tratamento térmico. Enquanto as curvas de tensão – deformação na Figura 4.1.2 não apresentam a etapa inicial de deformação, as curvas da Figura 4.1.5 apresentam todas as etapas de deformação como mostrado na Figura 4.1.2.

Valores iniciais de tensão-deformação podem ser observados através da ampliação do início das curvas de tensão *versus* deformação, referente as curvas apresentadas na Figura 4.1.5. Na Figura 4.1.6, observa-se as curvas até tensões de 100 MPa e deformações de até 5%. Análise das curvas ampliadas indica que para deformações em temperaturas abaixo da  $T_g$ , as curvas deslocam-se para deformações maiores e tensões menores, com o aumento da

temperatura de deformação para um mesmo percentual de deformação. Diferente do comportamento observado para os CP sem tratamento térmico, o principal efeito observado nos CP com tratamento térmico foi o deslocamento para deformações maiores. A análise das curvas demonstra também que o material com tratamento térmico não sofre tanta influência da  $T_g$ , por apresentar maior ordem interna. Para deformações ocorridas em temperaturas acima da  $T_g$  constata-se diminuição da tensão com o aumento da temperatura de deformação, principalmente para a temperatura de 110 °C. Este efeito é o oposto ao observado para os CP sem tratamento térmico. Tendo o material com tratamento térmico não apresentado temperatura de cristalização (Figura 4.1.1), resultados observados indicam que o mesmo não sofre influência da faixa de cristalização, permitindo que a temperatura de deformação “destrua” cristalitas menores formados durante o tratamento térmico diminuindo sua resistência a deformação.

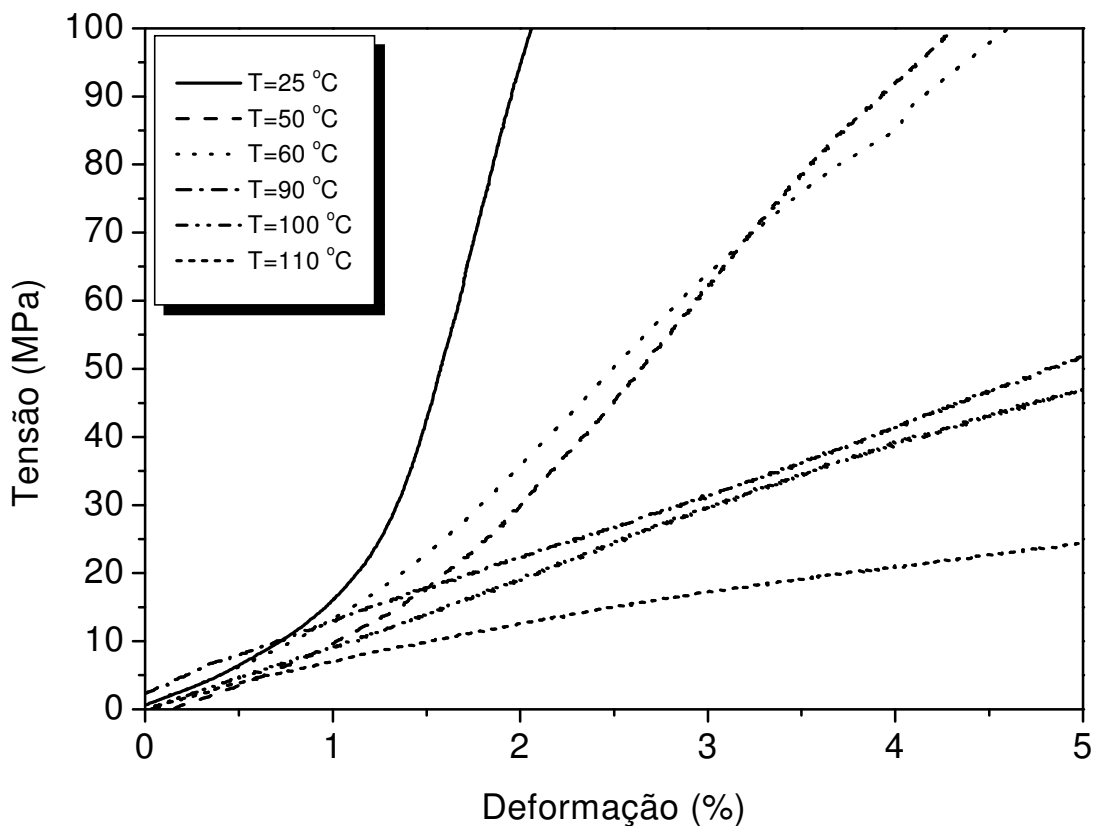


Figura 4.1.6: Ampliação da região inicial das curvas tensão-deformação apresentadas na Figura 4.1.5 para CP de PET com tratamento térmico, deformadas a diferentes temperaturas.

As Figuras 4.1.7 apresentam o efeito da taxa de deformação nas curvas de tensão – deformação para o PET sem tratamento térmico deformado em temperaturas abaixo (Figura 4.1.7 A, B e C) e acima (Figura 4.1.7 D, E e F) da Tg. As taxas de deformação utilizadas foram 0,3 , 2,7 e 13,5 mm/min. A tensão final aplicada foi de 625 MPa.

As Figuras 4.1.7 (A, B e C) apresentam um lento aumento da tensão na primeira região. A curva para a taxa de deformação de 0,3 mm/min (fig. 4.1.7 A) indica dois pontos de escoamento, os quais não são observados nas outras curvas. A baixa taxa de deformação permite maior orientação das cadeias. As Figuras 4.1.7 B e C mostram maior elevação no ponto de escoamento seguido por uma significativa queda da tensão na Figura 4.1.7 C. Um aumento do enrijecimento por deformação (*strain hardening*) também é observado.

Nas curvas obtidas em temperatura de 90 °C (Figura 4.1.7 D, E e F) até a deformação de 20% não observa-se qualquer efeito significativo da taxa de deformação. Acima deste percentual, as curvas deslocam-se para deformações maiores com o aumento da taxa de deformação, em outras palavras, o aumento da taxa de deformação desloca a região do *enrijecimento por deformação* para valores maiores de deformação.

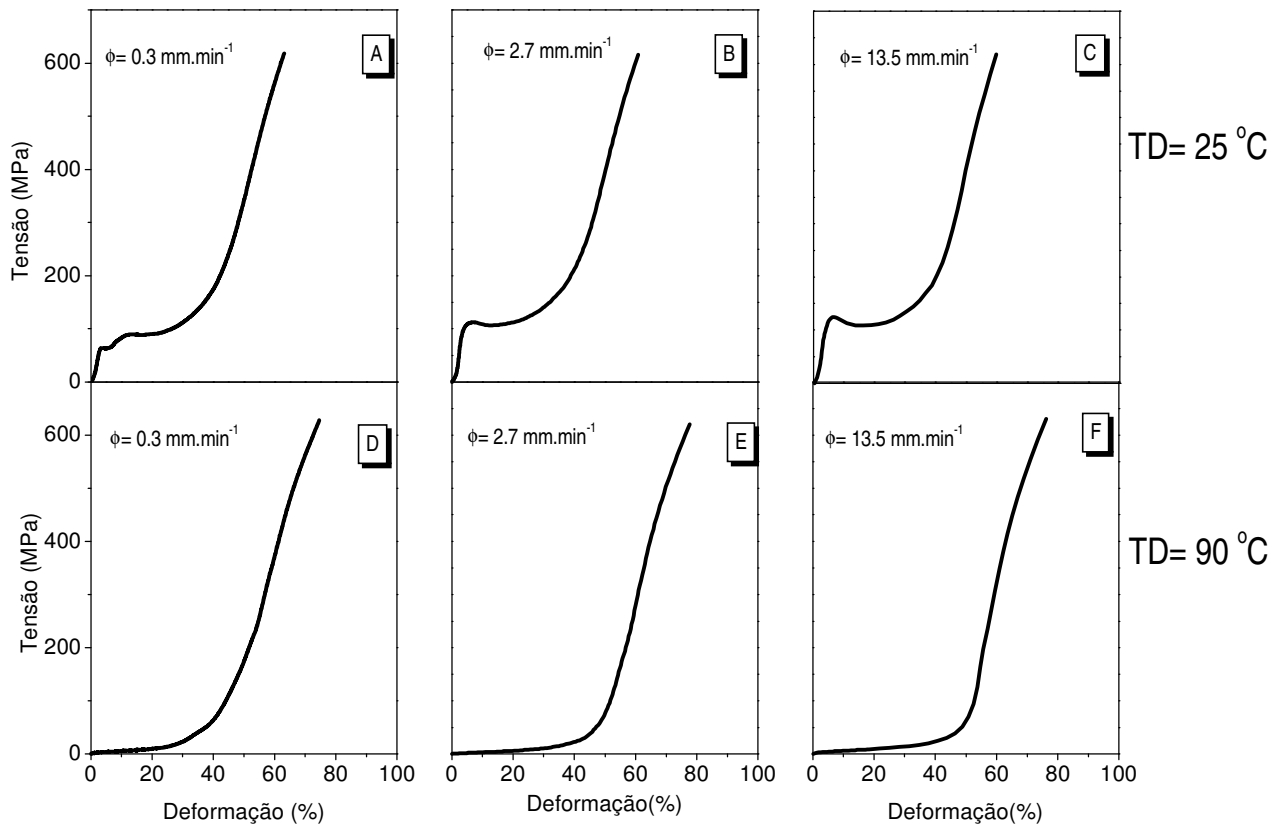


Figura 4.1.7 Curvas de tensão – deformação por compressão de CP de PET sem tratamento térmico, deformado plasticamente em taxas de deformação de 0,3 , 2,7 e 13,5 mm/min, nas temperatura de 25 °C (A, B e C) e 90 °C (D, E e F),  $\sigma_f = 625$  MPa

A Figura 4.1.8 apresenta seis curvas de tensão – deformação mostrando o efeito causado pela taxa de deformação em CP de PET com tratamento térmico deformados em temperatura abaixo e acima da temperatura  $T_g$ . As taxas de deformação e as temperaturas são as mesmas utilizadas para os CP de PET sem tratamento térmico.

As curvas obtidas a 25 °C (Figuras 4.1.8. A, B e C) demonstram pequena diminuição da tensão até a região do ponto de escoamento, bem como as regiões plástica e *enrijecimento por deformação*, com a elevação da taxa de deformação. A diferença foi mais evidente entre as taxas de deformação de 0,3 e 13,5 mm/min.



Corpos de prova deformados a 90 °C (Figuras 4.1.8 D, E, F) indicam uma sistemática diminuição da tensão até o ponto de escoamento e a região plástica e um deslocamento significativo do *enrijecimento por deformação* com o aumento da taxa de deformação. Como esperado, CP deformadas a 25 °C apresentaram valores maiores de tensão do que aquelas deformadas a 90 °C, porque a deformação a 25 °C ocorre na região vítrea onde existe restrição de movimentos enquanto a 90 °C na região elástica os movimentos são favorecidos. Comparação entre os resultados apresentados nas Figuras 4.1.7 (D, E e F) e 4.1.8 (D, E e F) demonstraram comportamento diferente. Semelhante ao comportamento observado nas Figuras 4.1.3 e 4.1.5 que relata o efeito da temperatura de deformação, efeitos semelhantes foram observados para diferentes taxas de deformação.

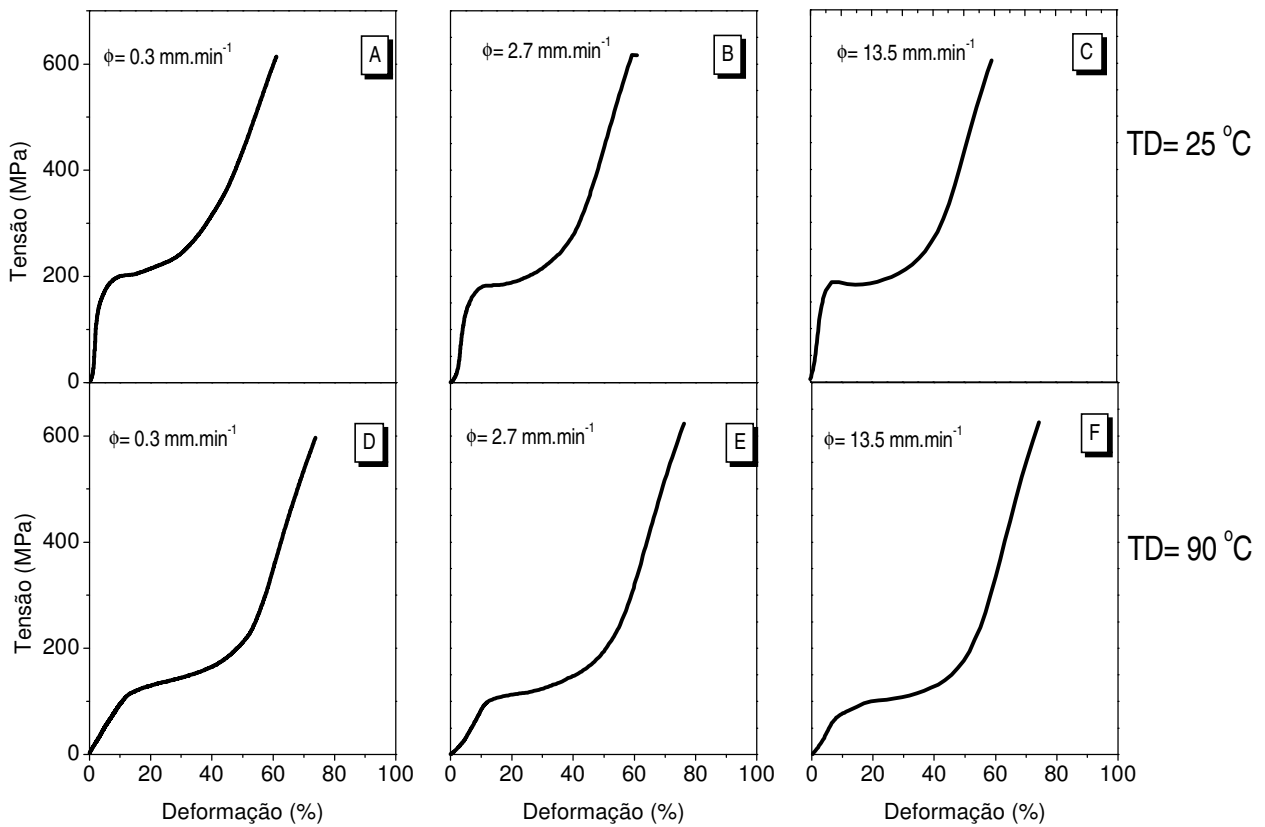


Figura 4.1.8 Curvas de tensão – deformação por compressão de CP de PET com tratamento térmico, deformado plasticamente em taxas de deformação de 0,3 , 2,7 e 13,5 mm/min, nas temperatura de 25 °C (A, B e C) e 90 °C (D, E e F),  $\sigma_f = 625$  MPa

A deformação por compressão plana em um molde do tipo canal foi escolhido como método de deformação, por produzir um campo de deformação relativamente simples. Isto torna a interpretação dos resultados mais simples do que em outros modos de deformação. Entretanto, as tensões compressivas, que são geradas durante o processo de deformação, previnem fenômenos do tipo cavidade freqüentemente associados com outros modos de deformação. Por último, a compressão em molde tipo canal ocorre homoganeamente sobre todo o volume da amostra, sem qualquer instabilidades, como do tipo empescoçamento (*necking*), observado em deformações por escoamento (*drawing*).

Os testes mecânicos indicam que o comportamento do PET submetido a deformação por compressão plana é influenciado pela temperatura de deformação, taxa de deformação, história térmica e a região de deformação (vítrea ou elastomérica). Os gráficos apresentados nas Figuras 4.1.3 a 4.1.8 demonstraram claramente a influência destes parâmetros, principalmente da temperatura de deformação. As taxas de deformação utilizadas influenciaram muito sutilmente na deformação do PET sendo seu efeito maior o de deslocamento das curvas para deformações maiores.

A diminuição dos valores de tensão na primeira região com a elevação da temperatura demonstra que a deformação diminui o comportamento elástico e conseqüentemente, a recuperação da deformação imposta ao material. A existência de dois pontos de escoamento na primeira região de transição, apenas observado na região vítrea e no PET sem tratamento térmico (Figuras 4.1.3. A, B e C) demonstram o efeito da história térmica. A literatura<sup>141, 142, 143</sup> tem mostrado a existência de dois pontos de escoamento em outros materiais usando um deformação mecânica do tipo tração e que não é normalmente observado em experimentos por deformação por compressão plana. Este comportamento, em tensão por tração, é principalmente causado pelo aparecimento de estrangulamentos (*necks*) ou microestrangulamentos (*micronecks*). Contudo, em materiais deformados por compressão plana, os estrangulamentos não são observados.

O efeito causado pelo tratamento térmico nos CP é claramente observado na Figura 4.1.5. Verifica – se que CP com tratamento térmico apresentam maior resistência à deformação em relação ao material sem tratamento térmico, principalmente em deformações acima da temperatura Tg. Os CP com tratamento térmico não apresentaram dois pontos de escoamento nas curvas de tensão – deformação. Isto ocorre, devido ao tratamento térmico mudar a história térmica do material, diminuindo as tensões internas, alterando sua morfologia com a produção de cristalitos e organização das lamelas. .

#### 4.1.1. ANÁLISE DA TEMPERATURA PARA ESCOAMENTO COM DEFORMAÇÃO E TENSÃO ZERO

Com o objetivo de elucidar a relação entre tensão – deformação e temperatura em diferentes taxas de deformação, elaborou-se o que chamamos de *temperatura de tensão – deformação zero* ( $T_{\sigma \rightarrow 0, \epsilon \rightarrow 0}$ ). Neste caso, o objetivo principal é **determinar qual a temperatura necessária para iniciar a deformação de CP de PET quando um mínimo, aproximadamente zero, de tensão é aplicada, ou seja na temperatura onde a mobilidade da cadeia seja espontânea**. Um gráfico relacionando os valores de tensão com a temperatura de tensão foi construído. Inicialmente, determinara-se os valores de tensão ( $\sigma$ ) para diferentes deformações ( $\epsilon\%$ ), entre 5% e 60%, nas temperatura de deformação (TD) de 25 °C, 50 °C, 60 °C, 90 °C, 100 °C e 110 °C, respectivamente. Como observa-se na Figura 4.1.11, os pontos obtidos experimentalmente, seguem uma equação de reta permitindo a extrapolação a tensão zero. Observa-se que os valores seguem a equação de uma reta do tipo  $\sigma = a + b (TD_{\epsilon = \text{const.}})$ . Usando os coeficientes obtidos pelo ajuste da curva e extrapolando a tensão zero, obtém-se a correspondente *temperatura a tensão zero* ( $T_{\sigma \rightarrow 0}$ ). Agora, é possível obter um novo gráfico relacionando a temperatura a tensão zero com a respectiva deformação ( $\epsilon\%$ ). Este novo gráfico permite obter por extrapolação a *temperatura a tensão – deformação zero* ( $T_{\sigma \rightarrow 0, \epsilon \rightarrow 0}$ ). Este procedimento foi efetuado para os materiais com tratamento térmicos e sem tratamento térmicos, bem como para as três diferentes taxas de deformação.

As Figuras 4.1.1.1 e 4.1.1.2 apresentam os valores de tensão ( $\sigma$ ) versus temperatura de deformação (TD) para diferentes taxas de deformações ( $\epsilon\%$ ) (entre 5% e 60%), bem como a regressão linear para os materiais com tratamento térmico e sem tratamento térmico, usando taxa de deformação de 0,3 mm/min. As Figuras 4.1.1.1 e 4.1.1.2 mostram claramente a redução da tensão com o aumento da temperatura de deformação, como já observado nas Figuras 4.1.2 e 4.1.3, para o material sem tratamento térmico e com tratamento térmico, respectivamente.

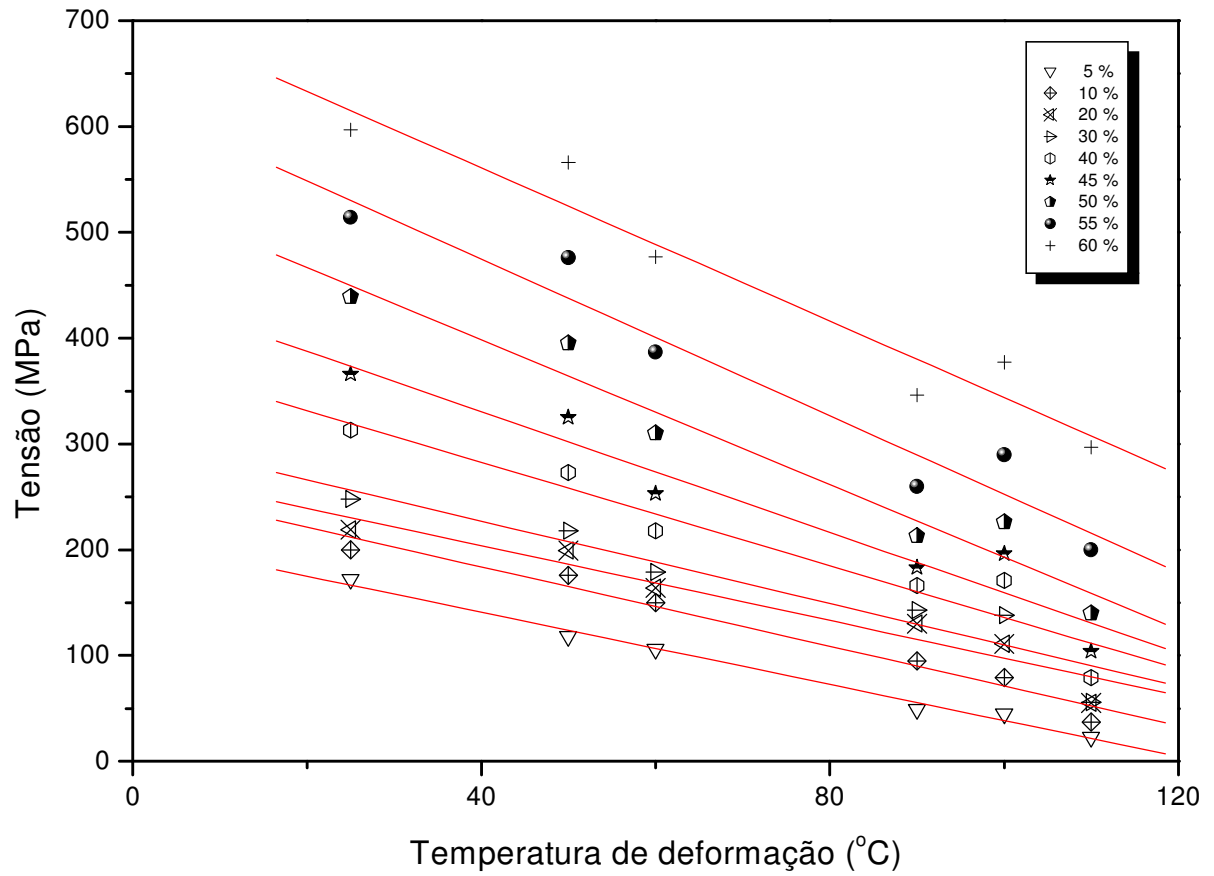


Figura 4.1.1. 1: Gráfico tensão *versus* temperatura de deformação para amostra de PET com tratamento térmico deformado a diferentes temperaturas,  $\phi=0,3$  mm/min e  $\sigma_f=625$  MPa

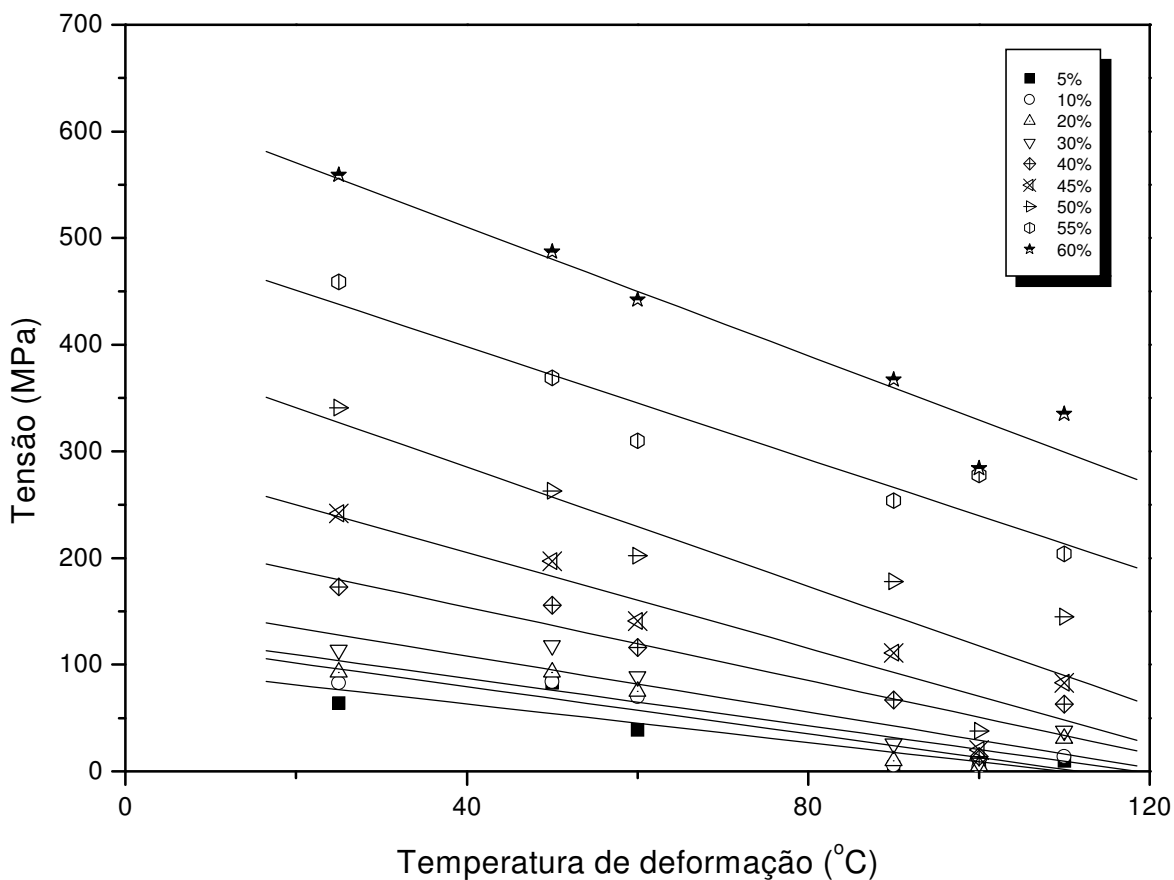


Figura 4.1.1. 2: Gráfico tensão *versus* temperatura de deformação para amostra de PET sem tratamento térmico deformado a diferentes temperaturas,  $\phi=0,3$  mm/min e  $\sigma_f=625$  MPa

As Figuras 4.1.1.3 e 4.1.1.4 apresentam os gráficos da temperatura a tensão zero ( $T_{\sigma \rightarrow 0}$ ) versus deformação ( $\epsilon\%$ ) para os CP com tratamento térmico e sem tratamento térmico, respectivamente.

Para o material com tratamento térmico, o gráfico da temperatura a tensão zero ( $T_{\sigma \rightarrow 0}$ ) versus diferentes deformações ( $\epsilon\%$ ) (Figura 4.1.1.3) indica 3 estágios característicos. Até 20%

de deformação, as curvas apresentam acentuado aumento linear para a temperatura a tensão zero. Os pontos para as três taxas de deformação elevam-se juntos. Entre 20 e 40% as curvas mostram uma pequena plataforma para taxa de deformação de 0,3 mm/min e uma pequena queda até 50% de deformação para as taxas de 2,7 e 13,5 mm/min. Acima de 50%, a temperatura aumenta acentuadamente. A temperatura a tensão – deformação zero ( $T_{\sigma \rightarrow 0, \epsilon \rightarrow 0}$ ) foi de aproximadamente  $113 \pm 5$  °C.

Resultados obtidos para o material sem tratamento térmico (Figura 4.1.1.4) indicam um aumento linear da temperatura com o aumento da deformação ( $\epsilon\%$ ) até valores de 20%. Após este percentual a temperatura a tensão zero eleva-se bruscamente. Para o material sem tratamento térmico, o valor médio de temperatura a tensão – deformação zero foi de aproximadamente  $104 \pm 5$  °C para as três taxas de deformação analisadas, como observado na Figura 4.1.1.4.

As temperaturas a tensão – deformação zero,  $T = 104$  °C para CP sem tratamento térmico e  $T = 113$  °C para CP com tratamento térmico indicam a existência de uma temperatura na qual o processo de moldagem torna-se possível, necessitando de valores relativamente baixos em relação à  $T_m$  do PET. Ambas as temperaturas estão acima da temperatura  $T_g$  (transição vítrea) e muito abaixo da temperatura  $T_m$  (fusão). Esta característica demonstra que não existe necessidade de altas temperaturas para deformações relativamente baixas. A pequena diferença de temperatura entre o material sem tratamento térmico e o com tratamento térmico sugerem que a temperatura a tensão – deformação zero pode ser considerada como uma característica do material.

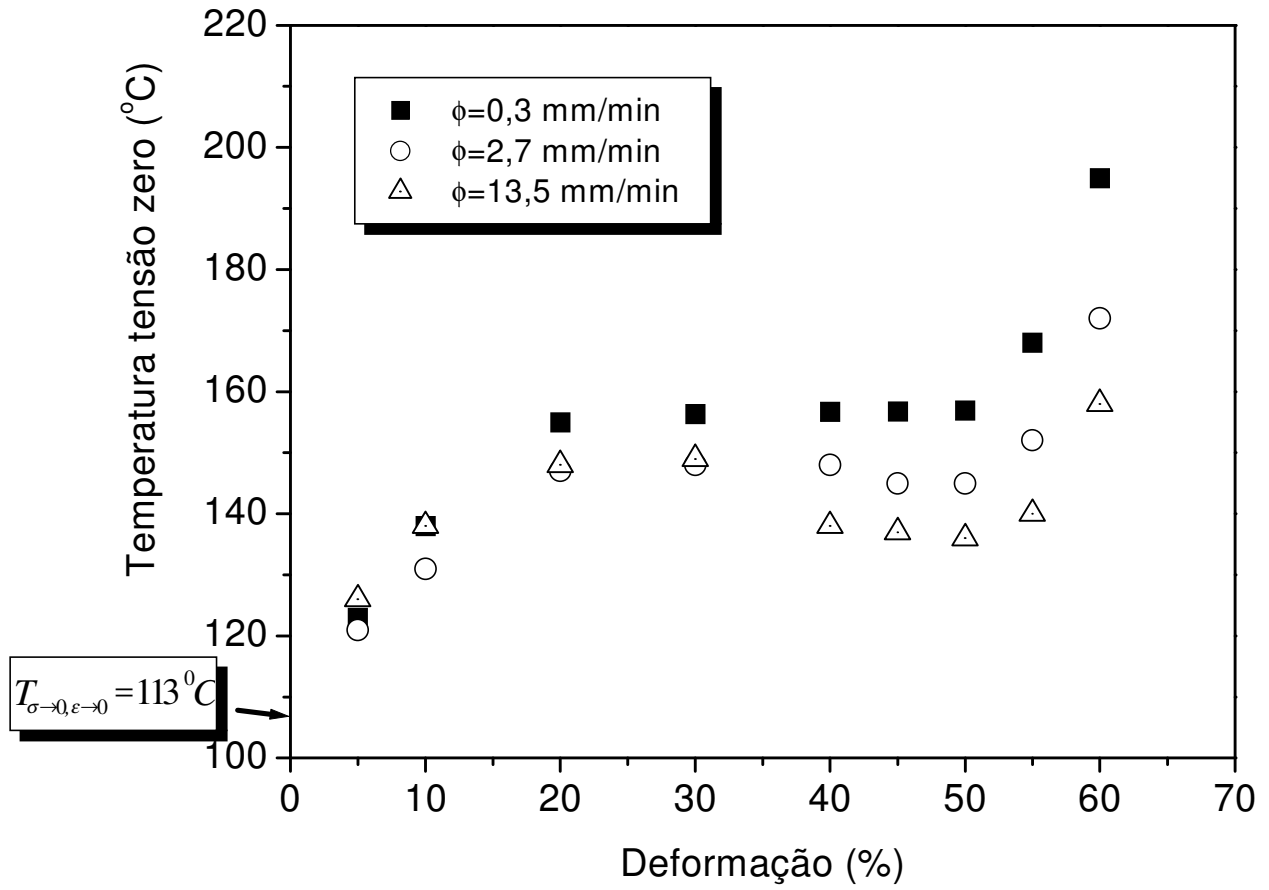


Figura 4.1.1. 3: Temperatura a tensão zero ( $T_{\sigma \rightarrow 0}$ ) versus deformação ( $\epsilon\%$ ) do PET com tratamento térmico para as três diferentes taxas de deformação.

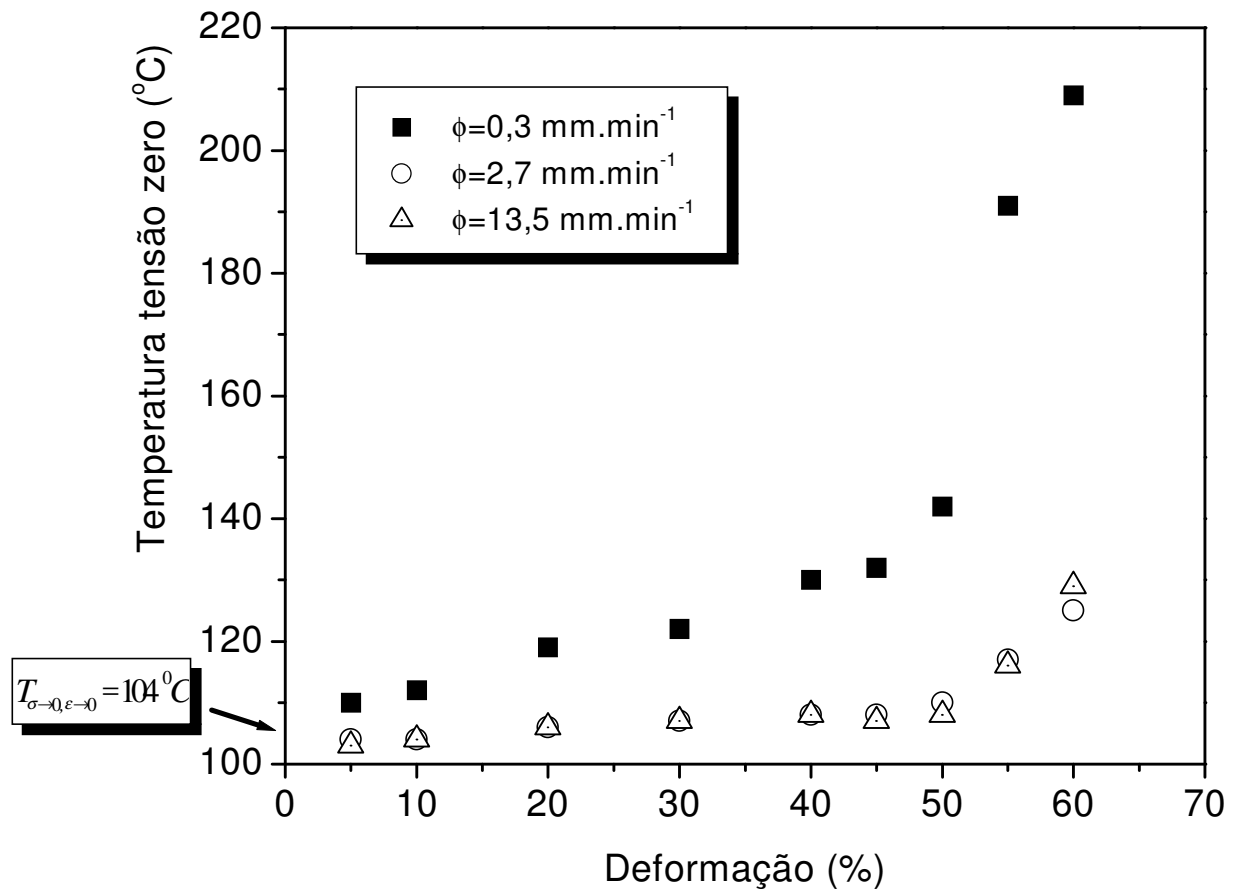


Figura 4.1.1. 4: Temperatura a tensão zero ( $T_{\sigma \rightarrow 0}$ ) versus deformação (%) do PET sem tratamento térmico para as três diferentes taxas de deformação.



## 4.1.2. SUPERPOSIÇÃO TENSÃO - DEFORMAÇÃO

No estudo apresentado no item 4.1.1, referente a temperatura em tensão e deformação zero, utilizou-se como ponto de partida valores obtidos nas curvas de tensão-deformação a deformação constante. Neste trabalho, utilizou-se a tensão constante como ponto de partida. Foram utilizadas as curvas de tensão – deformação obtidas para CP de PET com tratamento térmico e sem tratamento térmico, deformados nas temperaturas de 25 °C, 50 °C, 60 °C, 90°C, 100 °C e 110 °C. A taxa de deformação utilizada foi de 0,3 mm/min e tensão final aplicada de 625 MPa.

Os resultados apresentados nesta seção referem-se aos CP de PET com tratamento térmico e sem tratamento térmico, sendo avaliados em termos de valores de temperatura de deformação (TD), deformação ( $\epsilon$ ) e tensão ( $\sigma$ ).

A Figura 4.1.2.1 apresenta uma curva típica de tensão-deformação do PET deformado por compressão plana a temperatura constante. Esta curva permite obter diferentes valores de deformação ( $\epsilon\%$ ) para cada tensão aplicada e relacioná-lo a correspondente temperatura de deformação. Com o objetivo de verificar a relação existente entre a deformação e a temperatura de deformação a valores de tensão constante, utilizou-se os dados obtidos a partir da curva de tensão – deformação.

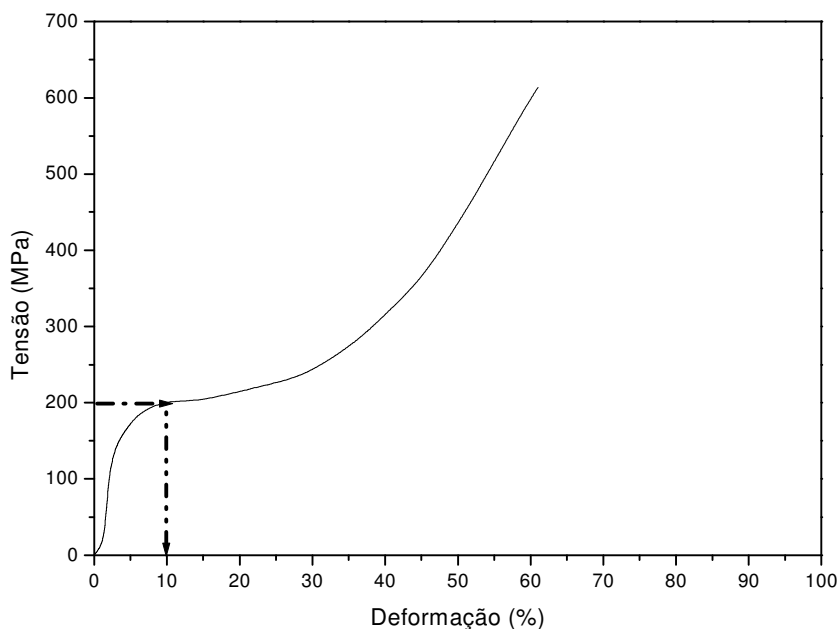


Figura 4.1.2. 1: Típica curva de tensão – deformação obtida por compressão plana

Para CP de PET com tratamento térmico, dez diferentes valores de tensão, entre 40 e 600 MPa, foram escolhidos e o correspondente gráfico relacionando deformação *versus* temperatura de deformação foi obtido, conforme Figura 4.1.2.2. A Figura demonstra a existência de três diferentes características apresentadas pelas curvas. O primeiro grupo de curvas mostra um pequeno aumento da deformação ( $\epsilon\%$ ) com o aumento da temperatura para valores de tensão de até 150 MPa. O segundo, entre 150 e 250 MPa, apresenta um rápido aumento da deformação como aumento da TD e no terceiro grupo, de 250 a 600 MPa, indica um contínuo aumento elevado da deformação ( $\epsilon\%$ ) com aumento da temperatura de deformação. Em todos os casos observa-se que a deformação ( $\epsilon\%$ ) aumenta com o aumento dos valores de tensão a uma temperatura de deformação constante.

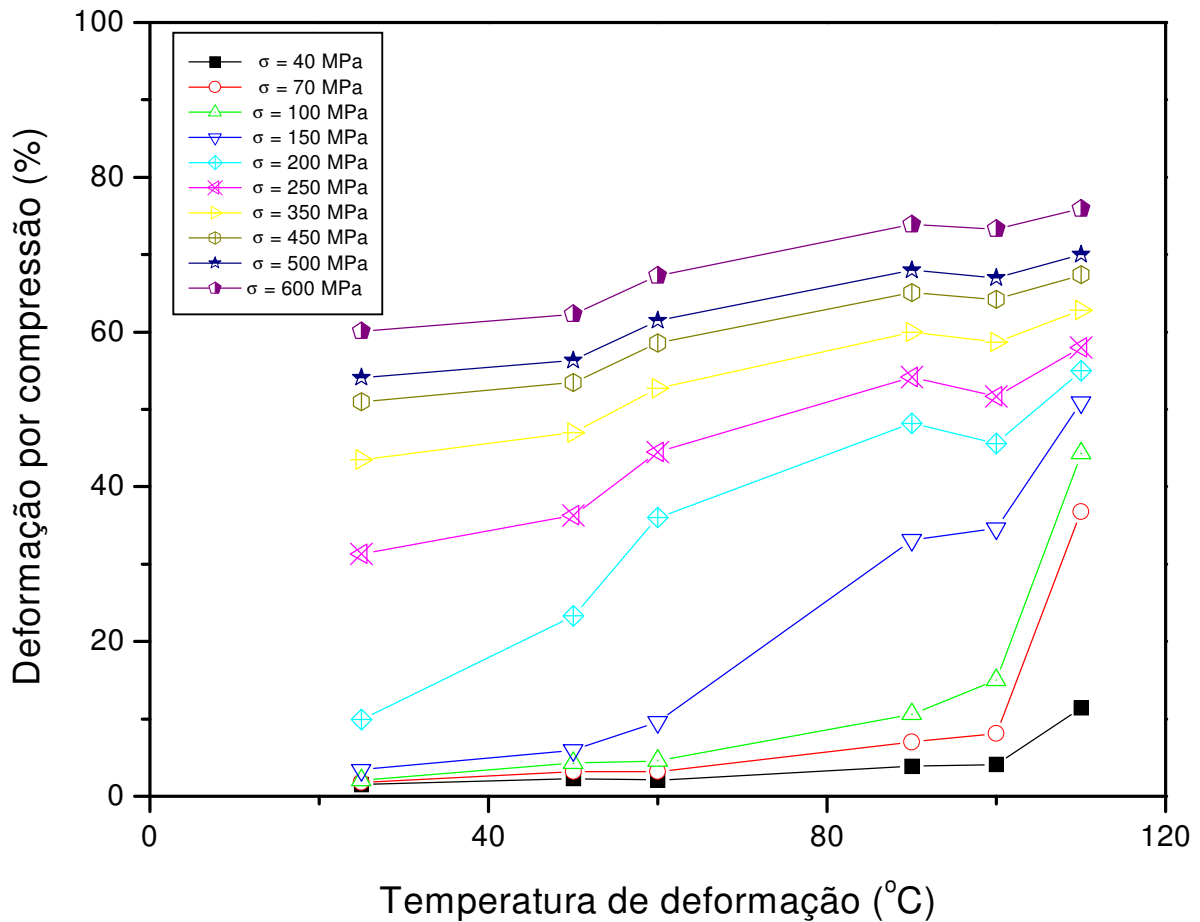


Figura 4.1.2. 2: Curvas de deformação versus temperatura de deformação em diferentes tensões para CP de PET com tratamento térmico.  $\phi=0,3$  mm/min ,  $\sigma_f=625$  MPa

Similar a Figura 4.1.2.2, a Figura 4.1.2.3 mostra os resultados obtidos usando CP de PET sem tratamento térmico, deformado em  $\phi= 0,3$  mm/min a diferentes valores de tensão. Aqui também, verifica-se a existência de três diferentes grupos de curvas. A curva de 40 MPa apresenta valores de deformação (%) muito baixos até a temperatura de 50 °C. Os valores de deformação aumentam muito rapidamente para temperaturas acima de 60 °C. A curva de tensão a 100 MPa representa a curva intermediária onde é possível observar o aumento da deformação com aumento da temperatura de deformação. Tensões superiores a

200 MPa demonstram um aumento da deformação com a temperatura de deformação é menor, e o comportamento das curvas são similares.

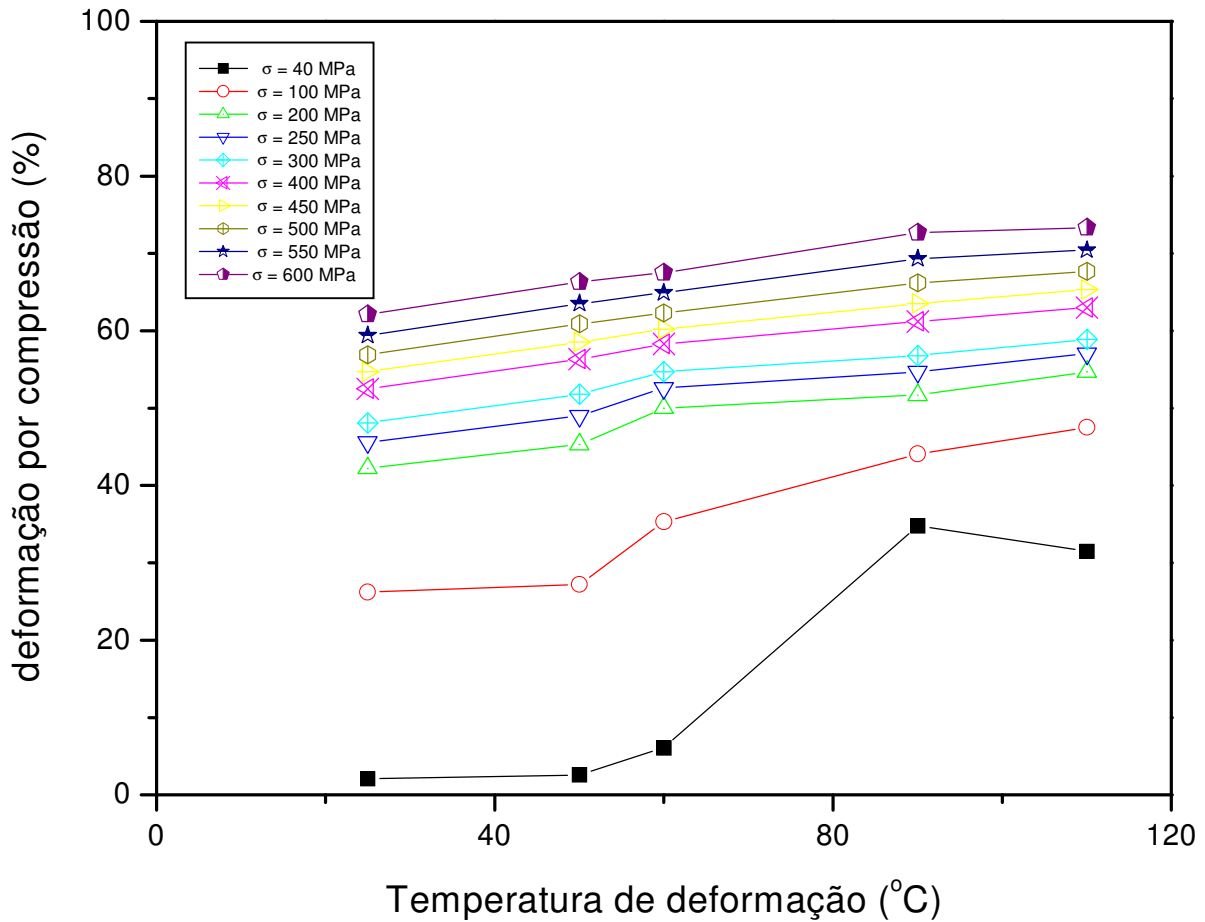


Figura 4.1.2. 3: Curvas de deformação versus temperatura de deformação em diferentes tensões para CP de PET sem tratamento térmico.  $\phi=0,3$  mm/min ,  $\sigma_f=625$  MPa.

A tensão aplicada a determinada temperatura produz uma deformação no material como pode ser observado nas Figuras 4.1.2.2 e 4.1.2.3. Uma primeira análise dessas curvas indica a possibilidade de aplicar-se o método da superposição e obter a curva mestra da superposição temperatura–tensão– deformação. A aplicabilidade do princípio da superposição

neste efeito é muito importante e permite prever o comportamento do material submetido a esta deformação.

Com o objetivo de aplicar o princípio da superposição temperatura – tensão – deformação, todas as curvas de deformação ( $\epsilon\%$ ) versus temperatura de deformação foram superpostas simplesmente deslocando cada curva no eixo da temperatura de deformação a uma curva de tensão arbitrária por um fator de deslocamento

$$a_T = T_{Tensão\ ref} - T_{tensão} = \Delta T_{tensão} \quad (\text{Equação 4.1.2.1})$$

onde  $T_{Tensão\ ref}$  é a temperatura de deformação para a tensão referência ( $\sigma_{ref}$ ) e  $T_{Tensão}$  é a temperatura de deformação na tensão  $\sigma$ . Este procedimento foi aplicado nas Figuras 4.1.2.2 e 4.1.2.3. As curvas mestras de temperatura – tensão – deformação obtidas são apresentadas nas Figuras 4.1.2.4 e 4.1.2.5 para CP de PET com tratamento térmico e sem tratamento térmico, respectivamente.

A Figura 4.1.2.4 apresenta a curva mestra do PET com tratamento térmico com curvas de tensão de referência de (a) 100 MPa, (b) 200 MPa e (c) 450 MPa. Resultados similares de curva mestra foram obtidos na Figura 4.1.2.5 para CP de PET sem tratamento térmico.

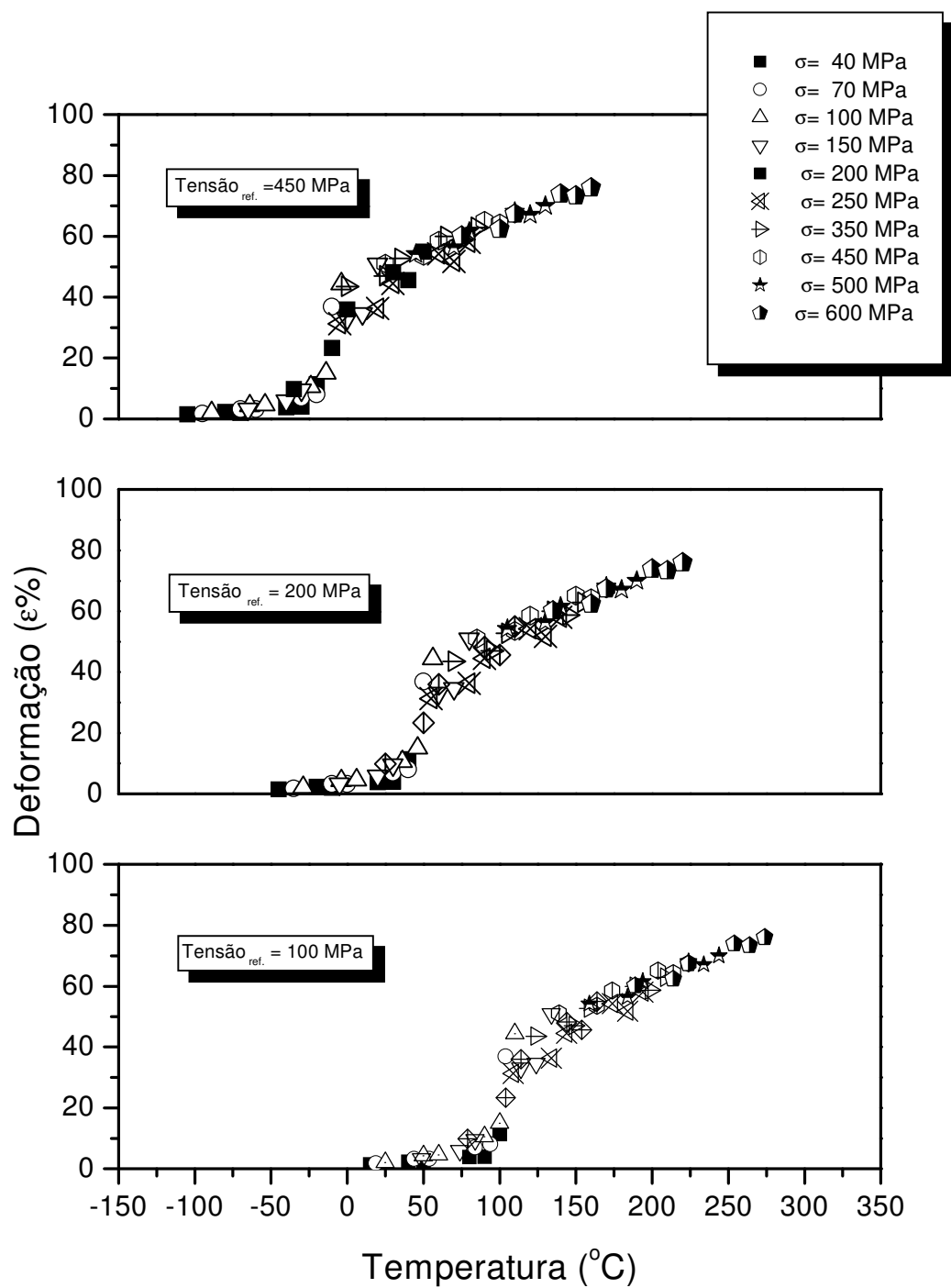


Figura 4.1.2. 4: Curvas de deformação versus temperatura obtidas através do princípio da superposição tensão-deformação-temperatura de CP de PET com tratamento térmico,  $\phi=0,3$  mm/min,  $\sigma_f=625$  MPa.

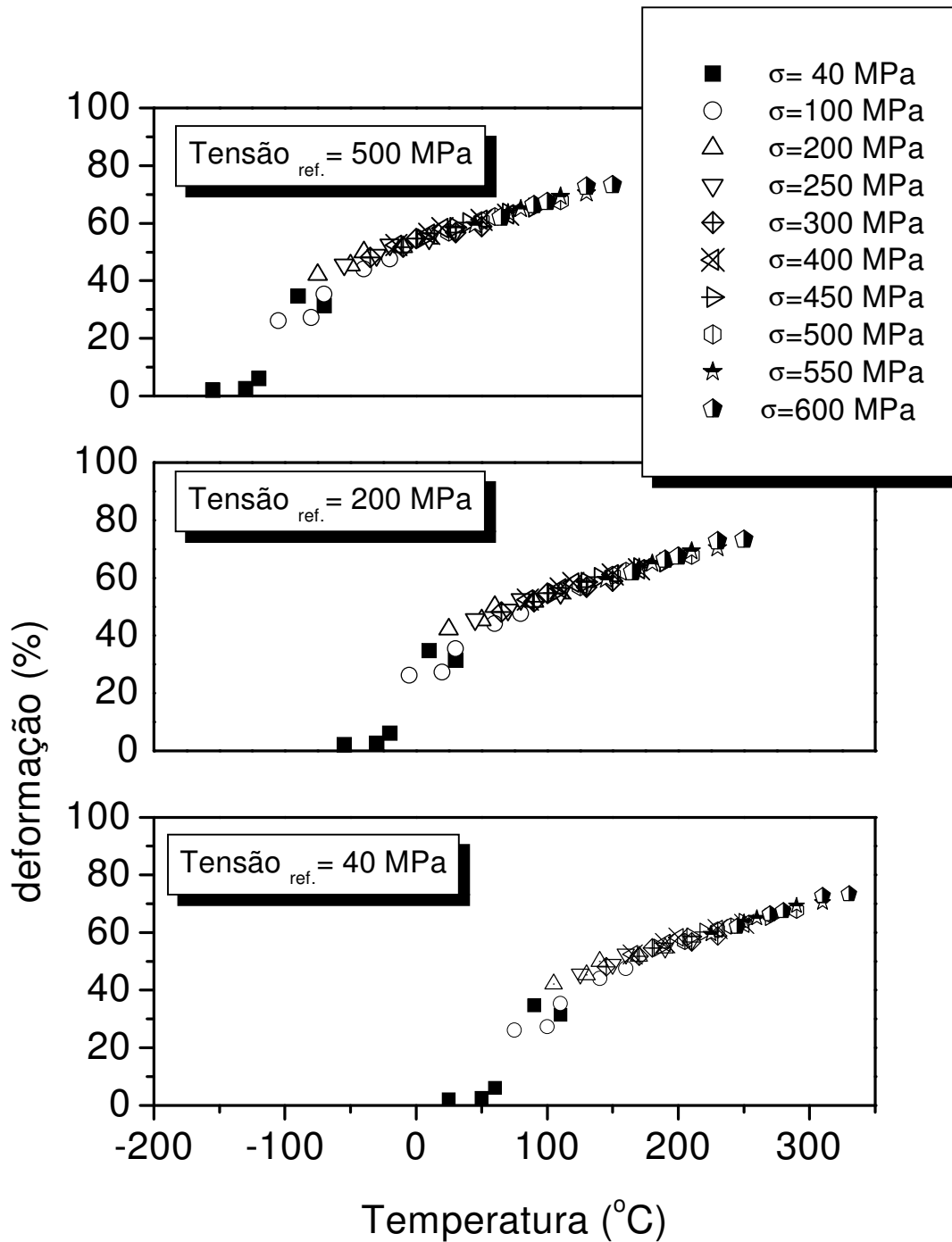


Figura 4.1.2. 5: Curvas de deformação versus temperatura obtidas através do princípio da superposição tensão-deformação-temperatura de CP de PET sem tratamento térmico,  $\phi=0,3$  mm/min,  $\sigma_f=625$  MPa.

Os valores do fator de deslocamento foram relacionados com a tensão aplicada e os gráficos das Figura 4.1.2.6, para o material com tratamento térmico e 4.1.2.7, para o material sem tratamento térmico foram obtidos. Os pontos destes gráficos (Figura 4.1.2.6 e 4.1.2.7) indicaram que os valores poderiam ser analisados por regressão linear do tipo

$$\sigma = \sigma_{ref} + b (a_T). \text{ (Equação 4.1.2.2)}$$

As curvas mestra apresentadas nas Figura 4.1.2.4 e 4.1.2.5 indicam a presença de uma transição da deformação ( $\epsilon\%$ ) com o aumento do fator de deslocamento. Entretanto, a posição desta transição está relacionada a curva de tensão de referência utilizada. Para obter a posição real desta curva mestra, foi utilizado o ajuste do fator de deslocamento na equação 4.1.2.2 e extrapolou-se a valor de tensão zero. Obteve-se, desta forma, o valor correspondente ao fator de deslocamento  $a_T$  necessário para deslocar a curva mestra a valor de tensão zero. Desta forma, a curva mestra foi corrigida, como pode ser observado nas Figuras 4.1.2.8 e 4.1.2.9 para o material com tratamento térmico e sem tratamento térmico, respectivamente.



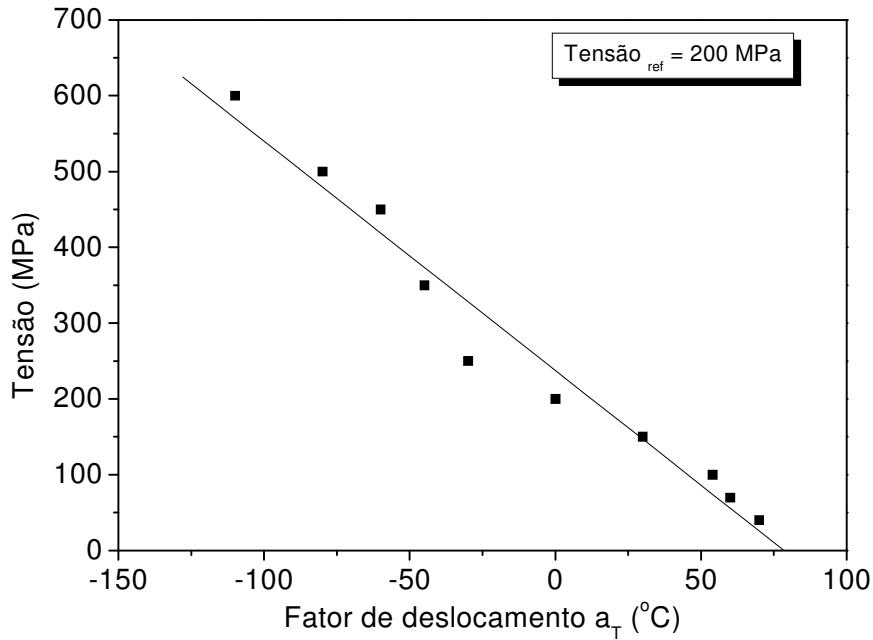


Figura 4.1.2. 6: Curva tensão versus fator de deslocamento obtido para o PET com tratamento térmico,  $\phi=0,3$  mm/min,  $\sigma_f=625$  MPa, utilizando como curva referência a tensão de 200 MPa

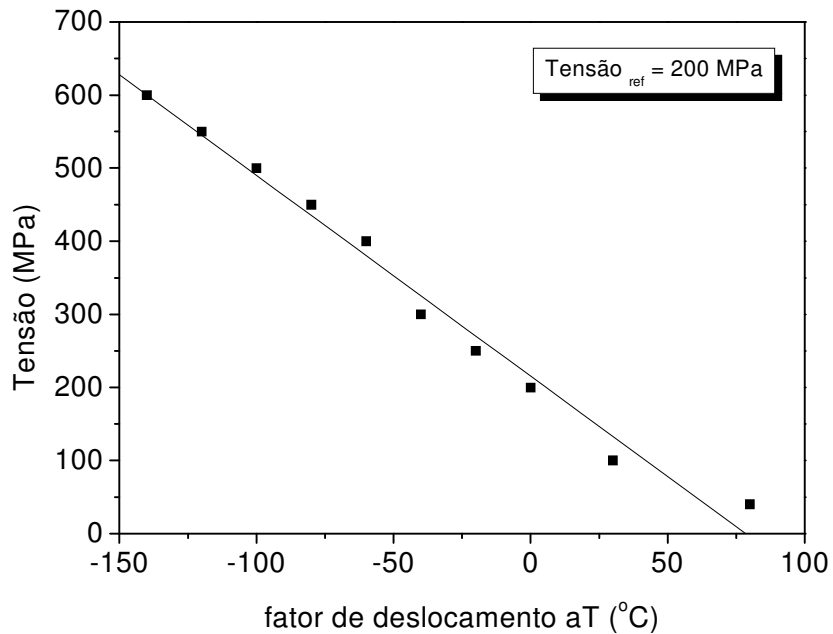


Figura 4.1.2. 7: Curva tensão versus fator de deslocamento obtido para o PET sem tratamento térmico,  $\phi=0,3$  mm/min,  $\sigma_f=625$  MPa, utilizando como curva referência a tensão de 200 MPa.

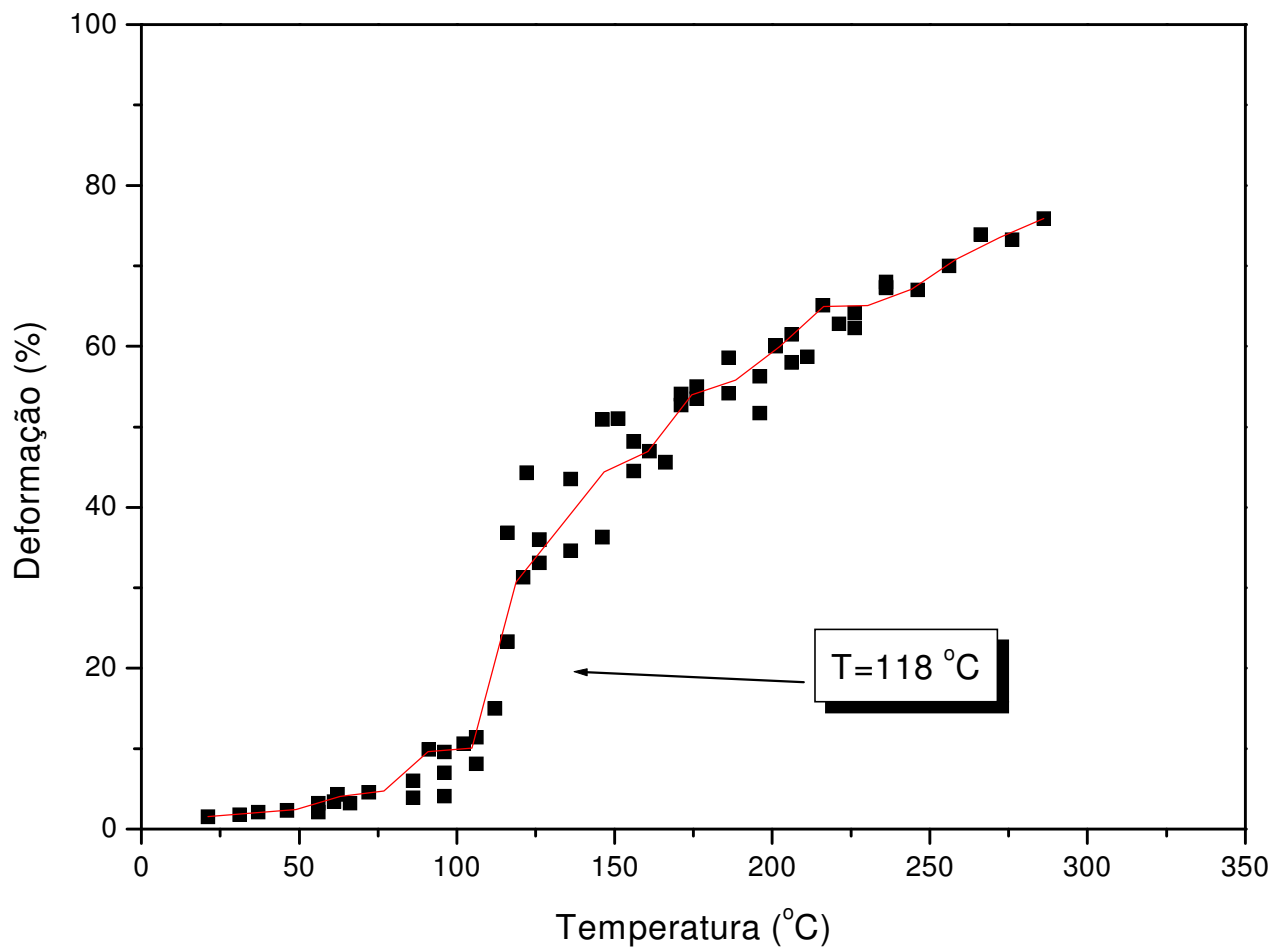


Figura 4.1.2. 8: Curva mestra de deformação versus temperatura corrigida a tensão zero para o PET com tratamento térmico

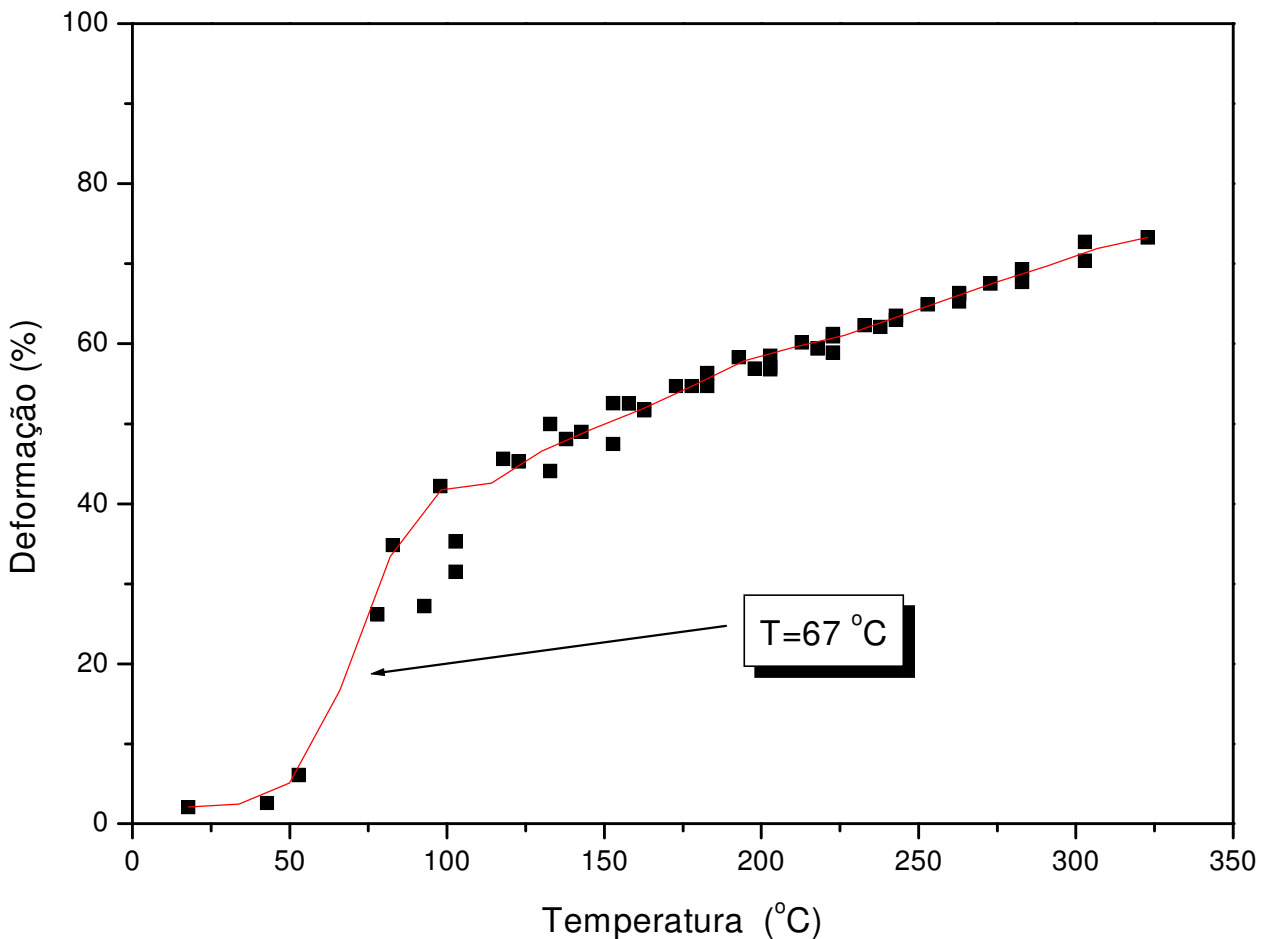


Figura 4.1.2. 9: Curva mestra de deformação versus temperatura corrigida a tensão zero para o PET sem tratamento térmico

Derivando as curvas mestra obtidas nas Figuras 4.1.2.8 e 4.1.2.9, obteve-se a temperatura característica do estado de transição. Para o material com tratamento térmico obteve-se o valor de 118 °C e para o sem tratamento térmico, o valor de 67 °C. O valor encontrado para o material sem tratamento térmico, assemelha-se àquele da temperatura de transição vítrea obtido por DSC, que foi de 70 °C. Para o material com tratamento térmico, este valor foi muito superior ao da Tg (76 °C), porém o valor de T=118 °C encontra-se na região relacionada a temperatura de cristalização, conforme observado anteriormente na Tabela 4.1.1. Assim sendo, os resultados apresentados demonstram a aplicabilidade do

princípio da superposição tensão-deformação-temperatura permitindo observar-se a região de transição vítrea no material sem tratamento térmico e a região de cristalização para o material com tratamento térmico.

## 4.2 ANÁLISE DA CRISTALINIDADE ATRAVÉS DE MEDIDAS DE DENSIDADE

A cristalinidade de polímeros depende de sua história mecânica e térmica e seu valor influencia a processabilidade e outras propriedades. Conseqüentemente, a determinação da cristalinidade e seu controle é de grande importância prática. Assumindo o modelo de duas fases (amorfo e cristalino) o teor de cristalinidade pode ser obtido através de medidas de densidade. Sua determinação está baseada em assumir que as duas fases do polímero, isto é, amorfo e cristalino, podem ser caracterizadas pelas bem definidas densidades constantes (ou volumes específicos) na qual não existe fase intermediária e que a densidade total pode ser calculada a partir destas duas fases.

Análise do teor de cristalinidade ( $X_{cr}$ ), para CP de PET com tratamento térmico e sem tratamento térmico, obtido através de medidas de densidade, estão apresentadas na Tabela 4.2.1 para CP não-deformadas e deformadas em temperatura de 25 °C, 50 °C, 60 °C, 90 °C, 100 °C e 110 °C.  $\dot{\phi} = 0,3$  mm/min e  $\sigma_f = 625$  MPa. As medidas de densidade foram efetuadas através do método de deslocamento (empuxo) como descrito na norma ASTM D-792-91. As CP foram pesadas em ar e em 2-propanol ( $d = 0,785$  g/mL).

Tabela 4.2. 1: Percentual de cristalinidade de CP de PET com tratamento térmico e sem tratamento térmico, deformado a diferentes temperatura, taxa de deformação de 0,3 mm/min e tensão final aplicada de 625 MPa.

| Temperatura de deformação (°C) | PET sem tratamento | PET com tratamento |
|--------------------------------|--------------------|--------------------|
|                                | térmico            | térmico            |
|                                | $X_{cr}$ (%)       | $X_{cr}$ (%)       |
| Não-deformado                  | 7,2                | 45,2               |
| 25                             | 14,5               | 21,8               |
| 50                             | 16,7               | 27,6               |
| 60                             | 19,2               | 27,2               |
| 90                             | 29,3               | 33,5               |
| 100                            | 35,1               | 37,0               |
| 110                            | 36,6               | 38,8               |

Análise da Tabela 4.2.1 demonstra que, para o material sem tratamento térmico e não-deformado, uma pequeno percentual de cristalinidade está presente (7,2%). Este valor pode

estar relacionado com a preparação do material, durante o processo de injeção. Durante o processo de moldagem, o fluxo “força” as cadeias moleculares assumirem uma orientação em uma direção preferencial. Parte desta orientação congela durante a solidificação, produzindo alguma anisotropia das propriedades do polímero no estado sólido<sup>144</sup>. Também o resfriamento do material ao ser retirado da injetora não é suficientemente rápido, permitindo a formação de pequenos cristaltos, o que explica a cristalinidade inicial de 7,2%. Análise da cristalinidade,  $X_{cr}$  (%), para CP sem tratamento térmico, demonstram aumento de cristalinidade com o aumento da temperatura de deformação. Este aumento, em menor escala para deformações abaixo da  $T_g$ , acentua-se em deformações acima da  $T_g$ , chegando a 35,1% e 36,6% para deformações a  $T=100\text{ °C}$  e  $T=110\text{ °C}$ , respectivamente. Valores estes próximos ao obtido para o PET com tratamento térmico e não-deformado.

Análise da cristalinidade do material com tratamento térmico demonstrou que, para o material com tratamento térmico e não-deformado, uma cristalinidade de 45,2% ocasionada pelo tempo e temperatura empregado no tratamento térmico. CP deformados em temperaturas abaixo ou acima da  $T_g$  apresentam uma diminuição da cristalinidade em relação ao material não-deformado, apresentando aumento do percentual de cristalinidade com a temperatura de deformação para temperaturas abaixo da  $T_g$ . Temperaturas acima da  $T_g$  apresentam valores de cristalinidades maiores, porém inferior ao observado para o material não-deformado. Semelhante ao comportamento observado para o material sem tratamento térmico, o aumento da temperatura de deformação em CP com tratamento térmico ocasiona a elevação do percentual cristalino do PET.

Para deformações ocorridas em  $T=110\text{ °C}$  o material com tratamento térmico apresenta teor de cristalinidade,  $X_{cr}=38,8\%$ . Sendo o tratamento térmico efetuado a  $T=167\text{ °C}$  e  $t=2$  horas, o valor obtido encontra-se próximo ao do com tratamento térmico e não-deformado, demonstrando que aplicando-se pressão à temperaturas e tempos menores obtém-se teores de cristalinidade próximos ao apresentado pelo material com tratamento térmico e não-deformado.

Comparando-se os valores de cristalinidade obtidos para o material com tratamento térmico e sem tratamento térmico, verifica-se semelhança entre eles, principalmente em temperaturas acima da  $T_g$ . Abaixo da  $T_g$  o material com tratamento térmico apresentou valores maiores, porém cabe salientar que o valor da cristalinidade inicial é superior ao apresentado pelo sem tratamento térmico.

O PET tendo uma  $T_g$  aproximada de  $70\text{ °C}$  e  $76\text{ °C}$  para o material sem tratamento térmico e com tratamento térmico, respectivamente, permite observar-se o comportamento em

duas regiões distintas, a vítrea e a elastomérica. Na região vítrea, onde os movimentos são mais restritos, o aumento da cristalinidade observado pode ser causado pela energia interna produzida pela aplicação da pressão ao material, produzindo maior ordenamento das cadeias. Este comportamento verifica-se principalmente para o material sem tratamento térmico. Para o material com tratamento térmico, a pressão aplicada ocasiona inicialmente a diminuição da cristalinidade, em relação à cristalinidade inicial, o que caracteriza em sistema de duas fases, o aumento do teor da fase amorfa. Mas observa-se que esta amorfização não é completa, sugerindo que a própria energia produzida durante a deformação contribua para recristalizar parte do material amorfizado. Deformações em temperaturas entre a  $T_g$  e a  $T_m$ , região elastomérica, por permitir maior mobilidade das cadeias, aumenta o teor de cristalinidade do material, tanto com tratamento térmico como sem tratamento térmico. A proximidade dos valores obtidos para os dois materiais (com tratamento térmico e sem tratamento térmico), principalmente em deformações acima da  $T_g$  sugere que a utilização da deformação por compressão plana permite obter material com características semelhantes (teor de cristalinidade), sem necessidade de um prévio tratamento térmico.

O aumento da cristalinidade observado tanto nas CP com tratamento térmico, como sem tratamento térmico, deve envolver principalmente um aumento do número e do tamanho dos cristalitos por unidade de volume durante a deformação e aumento do ordenamento estrutural do material<sup>124</sup>.

### **4.3. ANÁLISE DO COMPORTAMENTO TÉRMICO ATRAVÉS DE DSC**

Resultados obtidos referente ao comportamento térmico do PET com tratamento térmico e sem tratamento térmico, através da técnica de DSC são avaliados. Será dado ênfase ao efeito causado pela temperatura de deformação para o material deformado em  $\dot{\phi}= 0,3$  mm/min e  $\sigma_f= 625$  MPa. Para análise do material deformado e não-deformado, considera-se somente o primeiro aquecimento. Medidas também foram efetuadas para  $\dot{\phi}= 2,7$  e 13,5 mm/min, porém não foram constatadas diferenças significativas e não serão avaliadas aqui.

Os termogramas do primeiro aquecimento são apresentados nas Figuras 4.3.1 e 4.3.2 para CP de PET com tratamento térmico e sem tratamento térmico, respectivamente. Valores da variação de entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ), variação de entalpia de cristalização ( $\Delta H_c$ ),

temperatura de fusão ( $T_m$ ), temperatura de cristalização ( $T_c$ ) e cristalinidade ( $X_{cr}$ ) estão apresentados na Tabela 4.3.1 (A=sem tratamento térmico; B= com tratamento térmico).

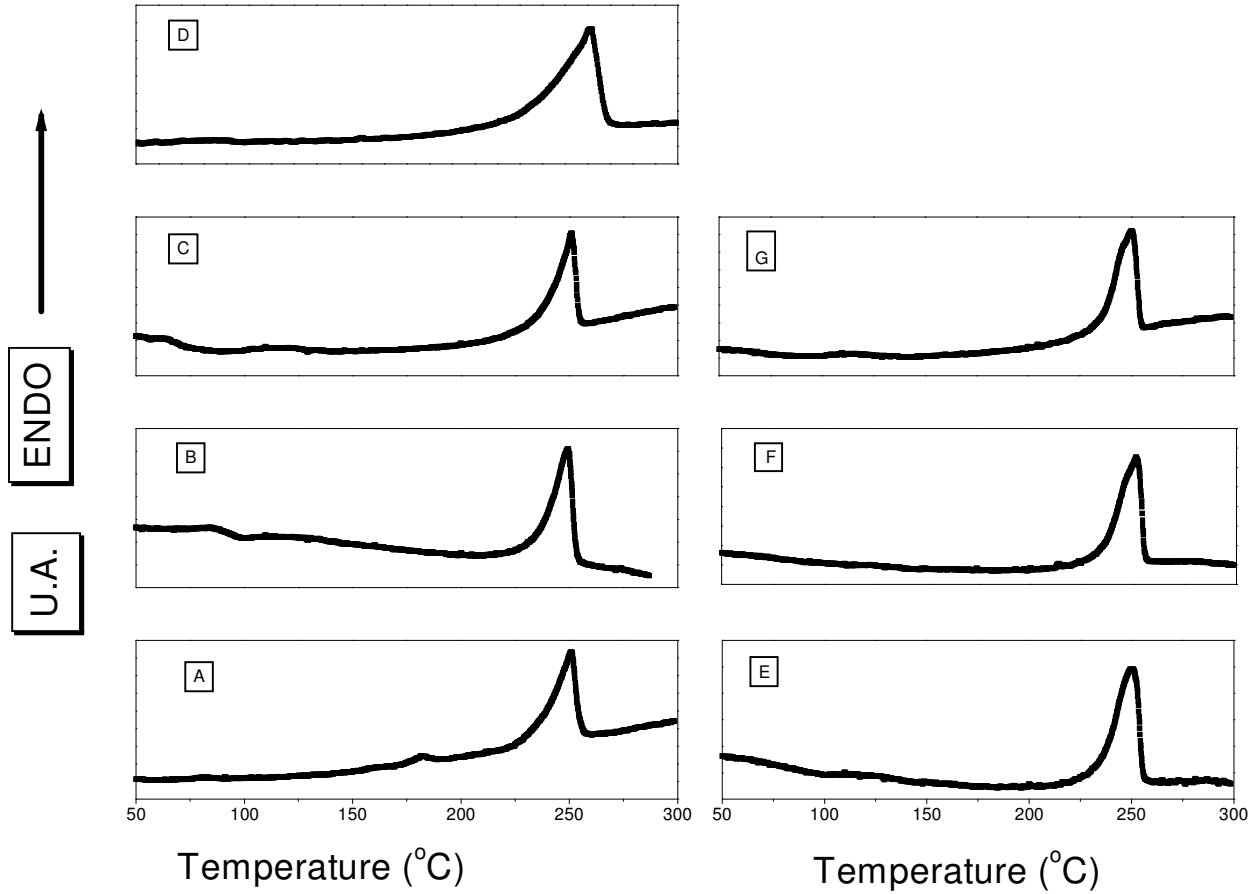


Figura 4.3. 1: Termogramas de DSC de PET com tratamento térmico não deformado e de CP deformados plasticamente em  $\phi=0,3$  mm/min,  $\sigma_f =625$  MPa e temperaturas de: (A) não-deformada (B) 25 °C , (C) 50 °C , (D) 60 °C, (E) 90 °C, (F) 100 °C e (G) 110C .



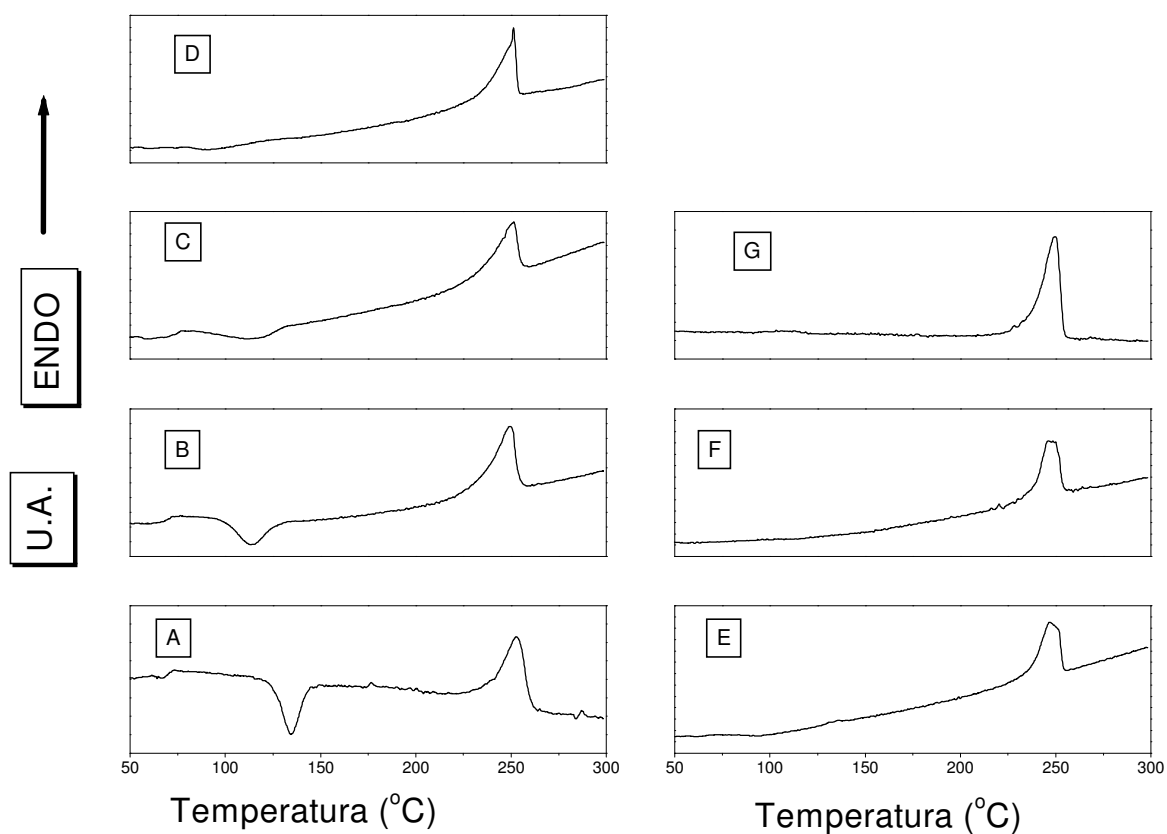


Figura 4.3. 2: Termogramas de DSC de PET sem tratamento térmico não deformado e de CP deformados plasticamente em  $\phi=0,3$  mm/min,  $\sigma_f =625$  MPa e temperaturas de: (A) não-deformada (B) 25 °C , (C) 50 °C , (D) 60 °C, (E) 90 °C, (F) 100 °C e (G) 110C .

Na análise dos resultados apresentados na Figura 4.3.1 e Tabela 4.3.1 (B) observa-se que para CP com tratamento térmico, as temperaturas de fusão sofreram variações mínimas com o aumento da temperatura de deformação e a variação de entalpia de fusão diminuiu com o aumento da temperatura de deformação, para deformações ocorrida abaixo da Tg. Para deformações acima da Tg, observa-se um aumento dos valores da variação de entalpia de fusão.

Tabela 4.3. 1: Caracterização físico-química e cálculo da cristalinidade de CP de PET sem tratamento térmico (A) e com tratamento térmico (B),  $\phi=0,3$  mm/min,  $\sigma_f=625$  MPa, obtida através da técnica de DSC

**A: PET sem tratamento térmico**

| Temperatura de deformação (°C) | Tg (°C) | Tc (°C) | $\Delta H_{TC}$ (J/g) | Tm (°C) | $\Delta H_{Tm}$ (J/g) | Xcr (%) |
|--------------------------------|---------|---------|-----------------------|---------|-----------------------|---------|
| Não - deformado                | 70,1    | 134,5   | 22,3                  | 252,9   | 44,3                  | 18,3    |
| 25                             | 70,5    | 113,3   | 22,6                  | 249,4   | 48,9                  | 22,0    |
| 50                             | 74,6    | 112,1   | 18,9                  | 251,0   | 47,8                  | 24,1    |
| 60                             | n/d     | 93,6    | 6,8                   | 251,1   | 43,9                  | 31,0    |
| 90                             | n/d     | n/d     | n/d                   | 246,7   | 54,9                  | 45,7    |
| 100                            | n/d     | n/d     | n/d                   | 246,4   | 46,4                  | 38,7    |
| 110                            | n/d     | n/d     | n/d                   | 249,8   | 52,6                  | 43,8    |

n/d: não - detectado

**B: PET com tratamento térmico**

| Temperatura de deformação (°C) | Tg (°C) | Tm <sub>1</sub> (°C) | $\Delta H_{Tm1}$ (J/g) | Tm <sub>2</sub> (°C) | $\Delta H_{Tm2}$ (J/g) | Xcr (%) |
|--------------------------------|---------|----------------------|------------------------|----------------------|------------------------|---------|
| Não - deformado                | n/d     | 181,5                | 1,8                    | 250,7                | 42,6                   | 34,0    |
| 25                             | 93,4    | n/d                  | n/d                    | 249,4                | 53,3                   | 44,4    |
| 50                             | 69,1    | n/d                  | n/d                    | 251,0                | 48,6                   | 40,5    |
| 60                             | 100,2   | n/d                  | n/d                    | 250,9                | 44,3                   | 37,0    |
| 90                             | n/d     | n/d                  | n/d                    | 250,8                | 48,7                   | 40,6    |
| 100                            | n/d     | n/d                  | n/d                    | 251,3                | 50,5                   | 42,1    |
| 110                            | n/d     | n/d                  | n/d                    | 250,4                | 55,9                   | 46,6    |

n/d: não - detectado

Analisando a estrutura do PET como sendo uma composição de fase amorfa e cristalina (sistema de duas fases) e atribuindo-se a variação de entalpia de fusão como referente a fase cristalina, o comportamento da fusão observado durante a varredura de DSC é determinado como sendo da estrutura organizada da região cristalina.<sup>145</sup>

Desta forma, a diminuição dos valores da variação de entalpia de fusão em deformações abaixo da Tg, é atribuído a redução da cristalinidade, devido a diminuição de cristalitos existentes na fase cristalina. Já o aumento dos valores da variação de entalpia de fusão verificado acima da Tg indica aumento da cristalinidade do material, ou seja, aumento organizacional do sistema. A diminuição da variação de entalpia de fusão para deformações abaixo da Tg sugere uma tendência do material em atingir o percentual de cristalinidade

inicial, à medida que a deformação do material aproxima-se da temperatura  $T_g$ . Também, os resultados obtidos podem ser analisados em termos de redução da amorfização do material em relação a cristalização inicial do material deformado.

A presença de assimetria no formato dos picos é observada. O aumento da temperatura de deformação provoca o alargamento dos picos, com o aparecimento de “ombros”. Este comportamento indica a presença de diferentes tamanhos de cristalitos<sup>146</sup>.

Análise da Figura 4.3.2 e Tabela 4.3.1 (A) mostra que para deformações abaixo da  $T_g$ , um deslocamento do pico máximo da  $T_m$  para temperaturas menores é observado com assimetria de curva, indicando presença de cristalitos de diferentes tamanhos. Em deformações acima da  $T_g$  os picos da  $T_m$  apresentam assimetria com mínima variação de posição, porém com afinamento da largura do pico com o aumento da temperatura de deformação. Verifica-se também, que para deformações em temperaturas abaixo da  $T_g$  um aumento da cristalinidade com ao aumento da temperatura de deformação. Deformações acima da  $T_g$  apresentam valores de cristalinidade superiores aos observados abaixo da  $T_g$ , porém com pouca variação entre eles.

A presença de picos de cristalização ( $T_c$ ) somente foram observados para o material sem tratamento térmico e deformado abaixo da  $T_g$ . A elevação da temperatura de deformação faz com que a  $T_c$  desloque-se para temperaturas mais baixa, bem como, a diminuição dos valores da variação de entalpia de cristalização ( $\Delta H_c$ ) é observado. A presença de picos de cristalização no material indica que muitos cristalitos formam-se durante a deformação. Com o aumento da temperatura de deformação mais cristalitos são obtidos, diminuindo a presença do pico de cristalização.

Para a amostra de PET com tratamento térmico e não-deformada foi observado a presença de 2 picos de  $T_m$ . A presença de duas  $T_m$  pode ser explicado pelo fato de partes dos cristalitos formados durante o tratamento térmico reorganizarem-se durante o aquecimento por DSC e assim fundir a temperaturas diferentes dos demais<sup>146</sup>. Verma e colaboradores<sup>147</sup> estabeleceram que a endoterma em temperatura mais baixa é provocada pelo empilhamento de lamelas secundárias formadas pela cristalização secundária enquanto a endoterma observada em temperatura maior e provocada pelo empilhamento das lamelas primárias obtidas da cristalização primária.

O perfil das curvas de DSC na região da  $T_m$ , verificados para CP de PET sem tratamento térmico deformados em temperaturas acima da  $T_g$  demonstram que ao elevar-se a temperatura de deformação o material tende a formar cristalitos de dimensões mais homogêneas, pois a curva apresenta um pico com menor assimetria.

Comparação entre os resultados obtidos via DSC e medidas de densidade verifica-se que o DSC fornece valores maiores de cristalinidade. Este comportamento pode ser explicado pelas condições de análise. Enquanto as medidas de densidade foram feitas em temperatura ambiente no DSC utiliza-se taxa de aquecimento. Este fator pode alterar as estruturas iniciais do material modificando os valores obtidos para o grau de cristalinidade. Porém ambas técnicas demonstram aumento da cristalinidade com o aumento da temperatura de deformação para amostras deformadas acima da  $T_g$ , o mesmo ocorrendo abaixo da  $T_g$  para o PET sem tratamento térmico.

#### 4.4. ANÁLISE MORFOLÓGICA VIA DIFRAÇÃO DE RAIOS-X EM ALTO ÂNGULO (WAXD)

Os resultados obtidos através da técnica de difração de Raios-X a alto ângulo serão apresentados a seguir, para CP de PET deformado e não-deformado, com tratamento térmico (Figura 4.4.1) e sem tratamento térmico (Figura 4.4.3).

A Figura 4.4.1, para CP de PET com tratamento térmico é composta por um conjunto de 7 gráficos com os perfis das curvas de WAXD obtidos para as CP de PET com tratamento térmico, não deformado e deformado nas temperaturas de 25 °C, 50 °C, 60 °C, 90 °C, 100 °C e 110 °C. A posição dos feixes incidentes é perpendicular ao plano da amostra (eixo Z). Desta forma, os planos cristalográficos analisados estarão perpendiculares à direção de compressão da amostra e paralelos à superfícies da amostra (plano XY). A radiação utilizada foi Cu K $\alpha$  e o comprimento de onda foi  $\lambda=1,5405 \text{ \AA}$ .

Para a amostra não – deformada o perfil da curva de WAXD apresenta 7 reflexões de Bragg, conforme Tabela 4.4.1:

Tabela 4.4. 1: Principais Reflexões de Bragg (Planos cristalográficos) obtidos para o PET com tratamento térmico e não-deformado<sup>148</sup>.

| $2\theta$ | Distância ( $\text{\AA}$ ) | Reflexões de Bragg |
|-----------|----------------------------|--------------------|
| 16        | 5,53                       | 0 $\bar{1}$ 1      |
| 17        | 5,50                       | 0 1 0              |
| 23        | 3,86                       | 1 $\bar{1}$ 0      |
| 26        | 3,42                       | 1 0 0              |
| 33        | 2,71                       | 1 0 1              |
| 43        | 2,10                       | $\bar{1}$ 0 5      |

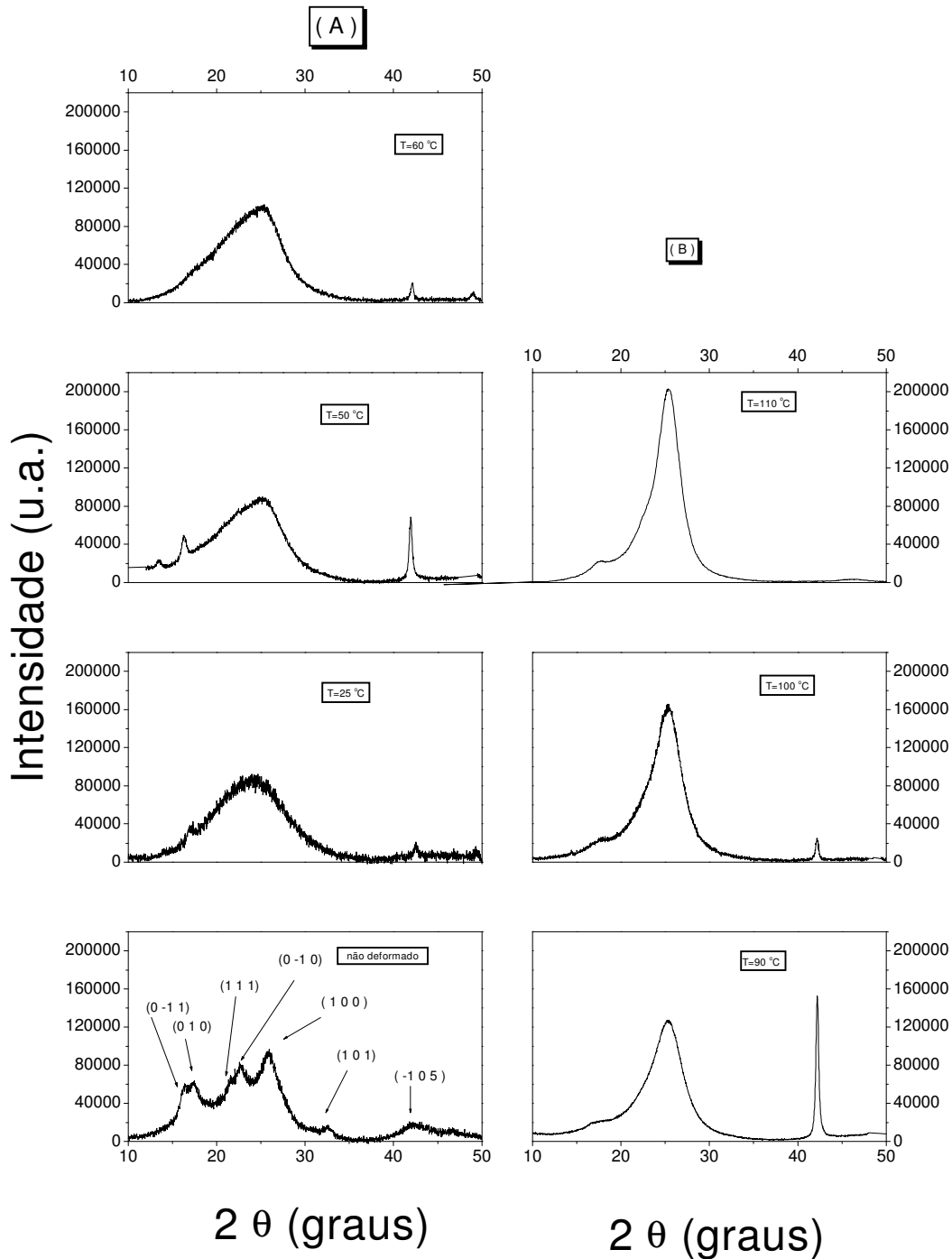


Figura 4.4. 1: Perfil das curvas de WAXD obtidas para CP de PET com tratamento térmico não –deformado e deformado em temperaturas de 25 °C a 110 °C  $\phi=0,3$  mm/min,  $\sigma_f=625$ MPa

As distâncias  $d$ , apresentadas na Tabela 4.4.1, obtidas utilizando-se a equação de Bragg  $n\lambda = 2 d \text{ sen } \theta$ , para os planos cristalográficos são condizentes com as observadas na

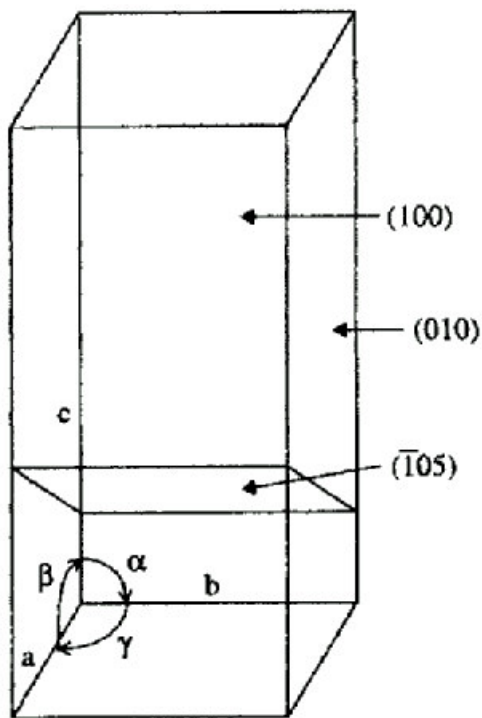
literatura<sup>148</sup>. A presença de diferentes planos cristalográficos para amostra de PET não-deformado, sendo esta cristalinidade muito baixa, em torno de 9%, a não predominância de um deles, indica que o material é praticamente isotrópico, apresentando pequena orientação preferencial devido ao processo de injeção do CP.

Para deformações em temperaturas abaixo da Tg, verifica-se que alguns planos desaparecem, principalmente aqueles localizados entre  $2\theta = 20^\circ$  e  $40^\circ$ . Nesta região, o aumento da área referente ao halo amorfo é observado, indicando fragmentação dos cristalitos inicialmente presentes nos planos cristalográficos paralelos ao plano XY com conseqüente diminuição da cristalinidade. Apesar do aumento da amorfização do material, um plano cristalográfico torna-se mais definido com o aumento da temperatura de deformação, é o plano cristalográfico  $(\bar{1} 0 5)$ , localizado em  $43^\circ$ . Seu perfil, inicialmente pouco intenso e alargado, torna-se mais definido, principalmente à temperatura de  $50^\circ\text{C}$ . Porém, à medida que a temperatura de deformação aproxima-se da Tg este plano também tende a desaparecer. O halo amorfo observado em deformações abaixo da Tg, apresenta curva assimétrica, sugerindo presença de cristalitos pequenos originados da destruição dos cristalitos dos planos cristalográficos originais, principalmente daqueles previndos do plano  $(1 0 0)$ , já que o halo amorfo apresenta intensidade maior em  $2\theta = 25^\circ$ . A existência preferencial do halo amorfo neste ângulo sugere também que o material amorfo também adquire orientação preferencial.

Para deformações em temperaturas acima da Tg, um novo perfil nas curvas de WAXD é observado. Deformações à  $90^\circ\text{C}$  demonstram que os principais planos cristalográficos visualizados são o  $(1 0 0)$  à  $25^\circ$  e o  $(\bar{1} 0 5)$  à  $43^\circ$ . Além desses planos cristalográficos estão presentes o  $(0 1 0)$  à  $17^\circ$  e o  $(1 \bar{1} 0)$  à  $23^\circ$ , porém não bem definidos. Com o aumento da temperatura de deformação o plano cristalográfico  $(\bar{1} 0 5)$  tende a desaparecer, já o  $(0 1 0)$  e o  $(1 \bar{1} 0)$  tendem a permanecer praticamente inalterados. A predominância quase que total do plano cristalográfico  $(1 0 0)$  à  $25^\circ$  demonstra a orientação preferencial dos planos cristalográficos paralelos ao plano XY, correspondente ao plano (b X.c) no eixo da cela triclinica do PET da Figura 2.3.4. Diferente do perfil das curvas de WAXD observado para deformações abaixo da Tg, acima da Tg o material deformado tende a aumentar a cristalinidade. Isto pode ser verificado pela diminuição do halo amorfo com o aumento da temperatura de deformação. A literatura<sup>149, 150, 151, 148</sup> tem demonstrado que perfis de WAXD como observados aqui para deformações acima da Tg indicam a presença de mesofase, que é precursora da cristalização do material. A mesofase é uma fase organizacional intermediária da estrutura polimérica. Bonart<sup>152</sup> foi o primeiro pesquisador que descreveu as mudanças

estruturais durante tração uniaxial de PET amorfo, primeiro formando uma fase nemática a posteriormente uma fase esmética. Yeh e Geil<sup>153, 154</sup> demonstraram que a cristalização induzida pela deformação pode ser explicada pela rotação, alinhamento e perfeição da ordem interna de estruturas semelhante a grânulos. Asano et al<sup>155</sup>. investigaram as mudanças estruturais mesomórficas durante tratamento térmico de filmes de PET determinando as propriedades mecânicas através de técnicas de microindentação. Eles também descreveram a transição da fase nemática para a estrutura cristalina triclínica durante o processo de tratamento térmico.

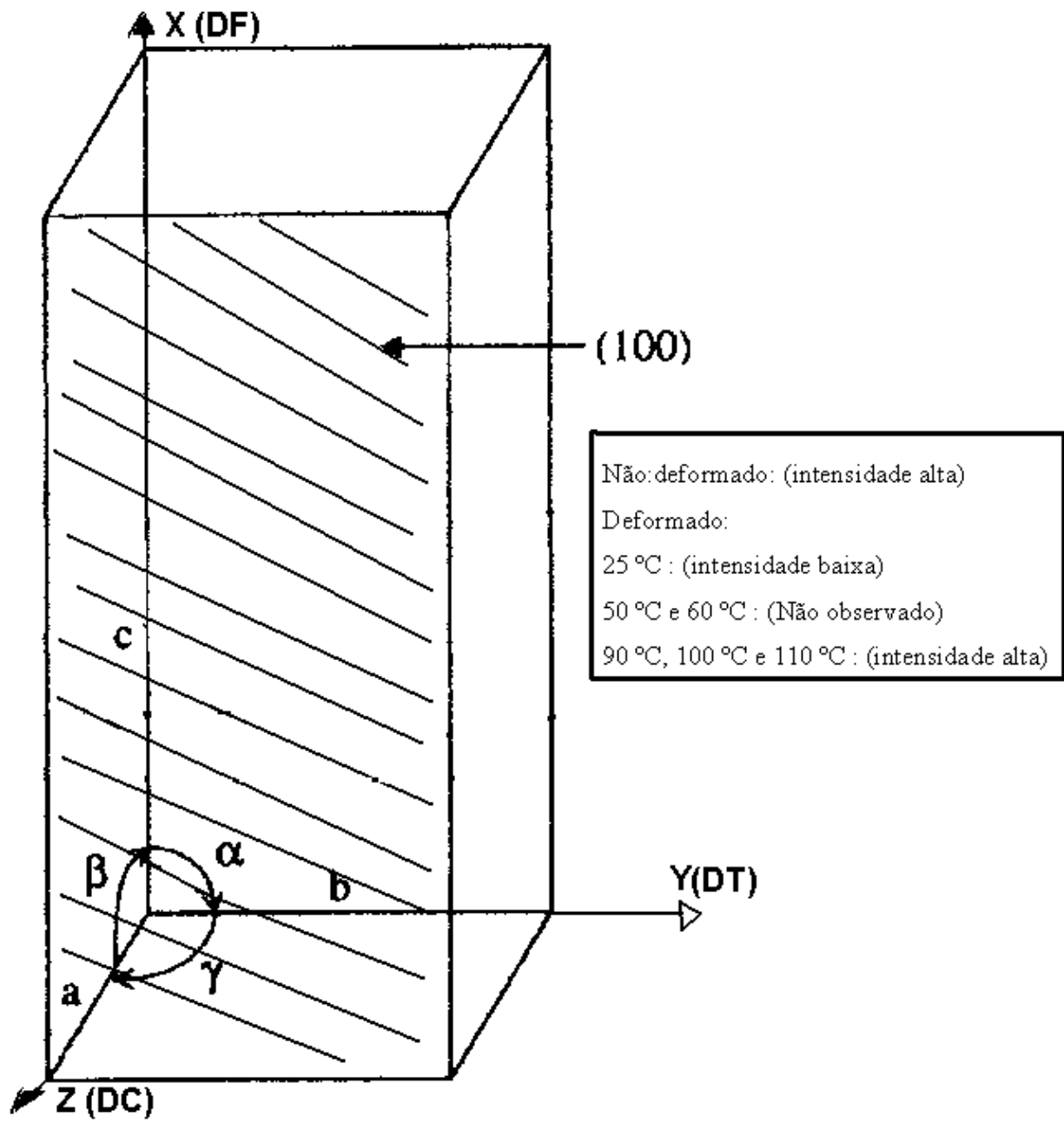
Conforme apresentado anteriormente na Figura 2.3.4 do capítulo 2.3, os principais planos cristalográficos observados na estrutura organizacional do PET, são também observados nos CP de PET deformados por compressão plana. A reprodução da Figura 2.3.4 abaixo mostra três dos principais planos cristalográficos existentes no PET.



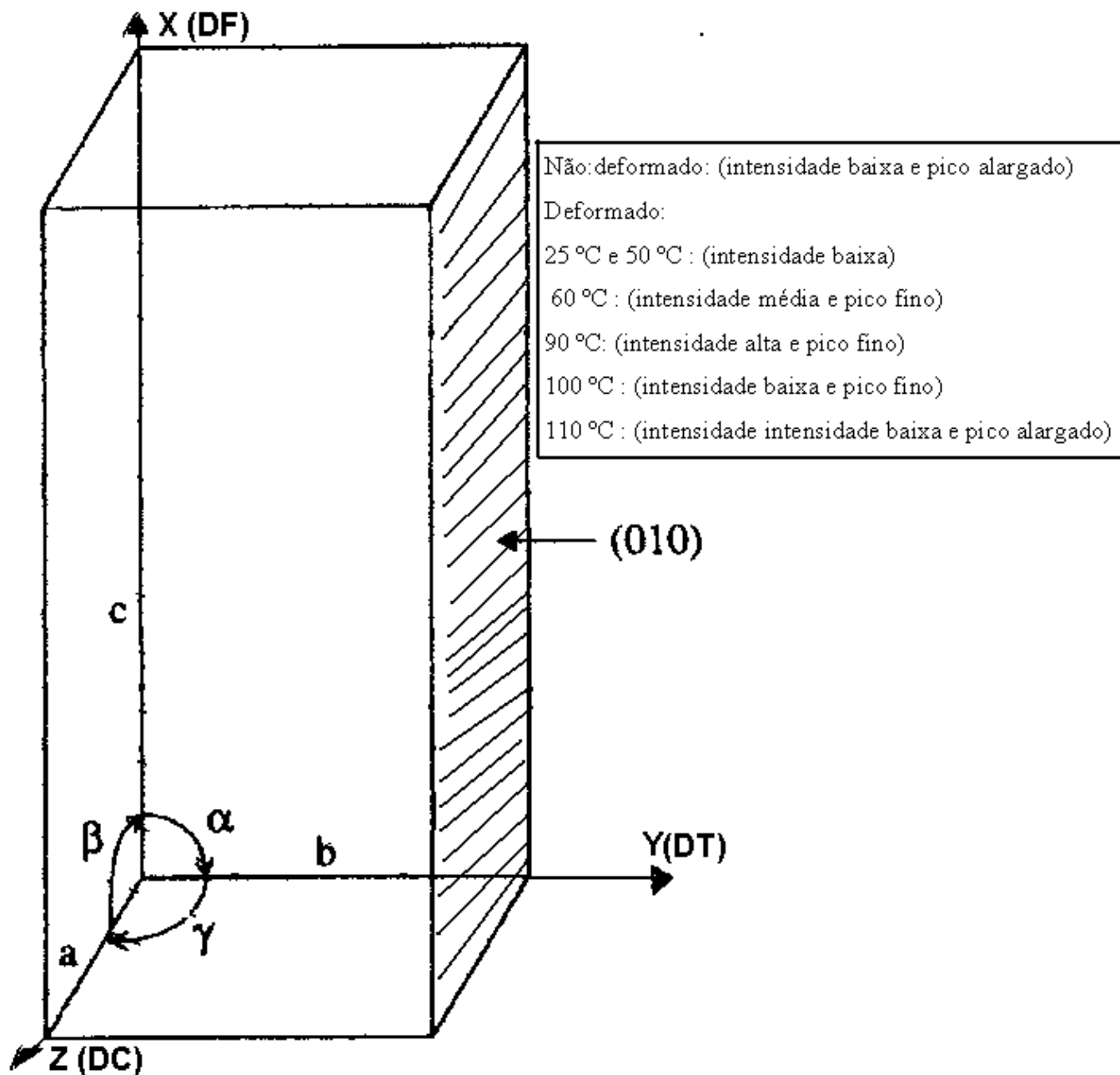
(Figura 2.3.4: Planos cristalográficos principais observados no PET.)



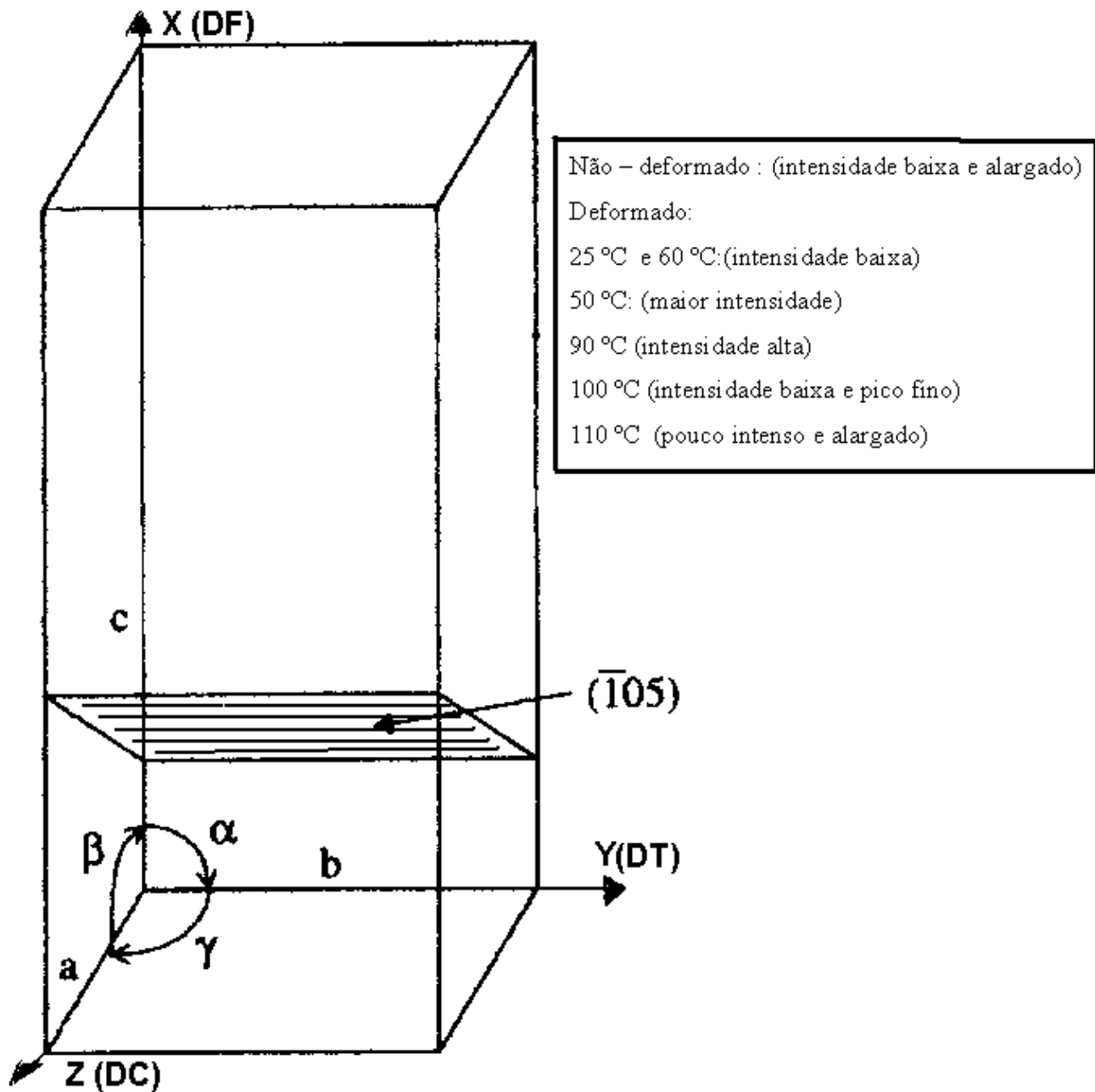
A reprodução destes planos de acordo com o PET com tratamento térmico, não-deformado e deformado nas diferentes temperaturas é visualizada na Figura 4.4.2. ( $A=(100)$ ,  $B=(010)$  e  $C=(\bar{1} 0 5)$ ). Esta figura relaciona o plano cristalográfico com as respectivas condições de deformação aplicadas ao PET de acordo com o perfil das curvas de WAXD obtidas na Figura 4.4.1. Conforme descrito anteriormente, os planos cristalográficos analisados pela técnica de WAXD são todos aqueles paralelos à superfície da amostra, ou seja, paralelos ao plano XY. Comparando esta orientação com os eixos a, b e c da cela verifica-se que para o CP não deformado estes eixos podem estar orientados em todas as direções. Porém, com a aplicação da deformação por compressão plana estes planos tendem a orientar-se na direção do fluxo de escoamento, principalmente nas deformações em temperaturas acima da  $T_g$ , como observa-se na predominância do plano cristalográfico (100), indicando que o eixo c da cadeia está orientado paralelamente a direção de fluxo do escoamento. A reorientação dos planos cristalográficos em relação ao CP não-deformado (referência) pode ser comprovada pelas modificações sofridas pelos planos cristalográficos (desaparecimento, alargamento e afinamento de alguns picos), como por exemplo no plano cristalográfico  $(\bar{1} 0 5)$ .



(A)



(B)



(C)

Figura 4.4.2: Planos cristalográficos principais obtidos por WAXD em função da temperatura de deformação para CP de PET com tratamento térmico: (A): plano (100) , (B) plano (010) e (C) plano  $(\bar{1} 0 5)$

Como citado anteriormente, a Figura 4.4.3 apresenta o perfil de WAXD para CP de PET sem tratamento térmico, não – deformado e deformado nas temperaturas de 25 °C, 50 °C, 60 °C, 90 °C, 100 °C e 110 °C.

Análise do perfil das curvas de WAXD para CP de PET não – deformado, apresenta um halo amorfo bem definido, com intensidade máxima em  $2\theta = 23^\circ$ . Um pico alargado e de fraca intensidade, também é observado em  $2\theta = 43^\circ$  característico do plano cristalográfico  $(\bar{1} 0 5)$ . Para deformação em temperaturas abaixo da  $T_g$  o perfil das curvas de WAXD é similar, observando-se uma aparente diminuição da semi-largura do pico.

Para deformações em temperaturas acima da  $T_g$  o perfil diferencia-se muito. A presença de 4 picos de intensidade diferentes é observado: em  $2\theta = 17^\circ$ , plano  $(0 1 0)$ , em  $23^\circ$ , plano  $(1 \bar{1} 0)$ , a  $25^\circ$ , plano  $(1 0 0)$  e a  $45^\circ$ , plano  $(\bar{1} 0 5)$ . A presença de mesofase é observada, sendo que os picos a  $17^\circ$  e  $25^\circ$  tornam-se mais definidos com o aumento da temperatura de deformação. O mesmo não ocorrendo com o pico em  $45^\circ$ , que permanece praticamente inalterado. O plano cristalográfico  $(1 0 0)$  à  $25^\circ$  aparece preferencialmente em relação aos outros. Este comportamento demonstra que a elevação da temperatura de deformação orienta o material em relação preferencial a este plano, que é paralelo a superfície da amostra (plano XY).

A diminuição da presença do halo amorfo no perfil das curvas de WAXD para deformações acima da  $T_g$ , indica que o material além de sofrer orientação também apresenta aumento da cristalinidade.

O perfil das curvas de WAXD, apresentado tanto para o PET com tratamento térmico como o sem tratamento térmico, demonstra comportamento semelhante. Para deformação abaixo da  $T_g$ , observa-se aumento da amorfização (diminuição da cristalinidade) com o aumento da temperatura de deformação. Acima da  $T_g$ , as curvas assemelham-se muito, com predominância do plano cristalográfico  $(100)$ . O plano  $(\bar{1} 0 5)$ , bem definido nos materiais com tratamento térmico e deformados a 90 °C e 100 °C, alarga-se diminuindo a sua intensidade a 110 °C. O perfil deste plano cristalográfico, é semelhante ao observado para o material sem tratamento térmico deformado em temperaturas acima da  $T_g$ , sugerindo que ele tenha sofrido reordenamento durante a deformação, alinhando-se ao plano XY, ou seja, paralelo a superfície da amostra nas deformações em temperaturas de 90 °C e 100 °C, visto que, o material sem tratamento térmico e não-deformado apresentou perfil alargado e de baixa intensidade. Conforme descrito anteriormente na Figura 4.4.2 para o PET com tratamento térmico, o PET sem tratamento térmico também apresenta predominância do plano cristalográfico  $(100)$ .

Desta forma, verifica-se que este material também apresenta o eixo c da cela triclinica orientado paralelamente a direção do fluxo de escoamento.

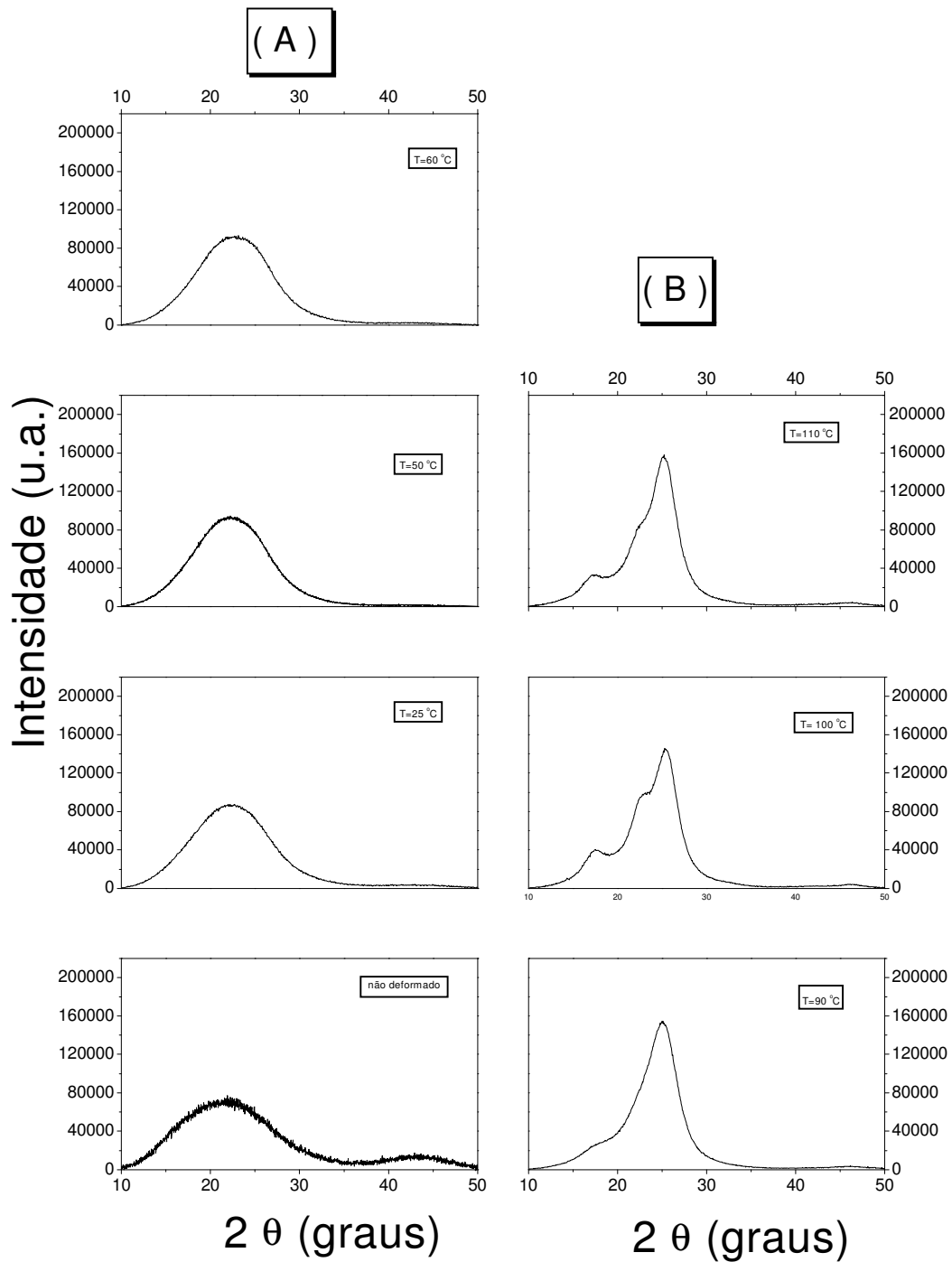


Figura 4.4.3: Perfil das curvas de WAXD obtidas para CP de PET sem tratamento térmico, não –deformado e deformado em temperaturas de 25 a 110 °C.  $\phi=0,3$  mm/min,  $\sigma_f=625$  MPa.

Conforme descrito no item 2.10.1, a cristalinidade pode ser obtida utilizando-se a técnica de WAXD. Admitindo-se um sistema de duas fases (amorfo e cristalino) obteve-se o valor da cristalinidade para os CP apresentadas na Figura 4.4.1 e 4.4.3. Devido a necessidade de determinar-se o halo amorfo nas curvas de WAXD, variações no valor da cristalinidade podem ser obtidos para um mesmo perfil de curvas, bastando para isso alterar o perfil da curva referente ao halo amorfo. Além disso, o perfil de WAXD também pode apresentar orientação, o que afetaria o teor real da cristalinidade. Outro fator, diz respeito aos planos observados. Somente planos paralelos à superfície da amostra são observados neste experimento, planos paralelos ao eixo XY. Desta forma, os resultados observados para a cristalinidade devem ser considerados como aparentes. Estes resultados são apresentados na Tabela 4.4.2.

Analisando os resultados de cristalinidade aparente obtidos para o material com tratamento térmico (Tabela 4.4.2 A) verifica-se que a amostra não-deformada apresenta um valor de 59,0%. Porém ao sofrer deformação em temperaturas abaixo da Tg, apresenta diminuição do percentual cristalino, adquirindo valores muito baixos. Para deformações em temperaturas acima da Tg o aumento da cristalinidade aparente, com o aumento da temperatura de deformação, é observado. Para o material sem tratamento térmico (Tabela 4.4.2 B) e não-deformado obtém-se um teor de 9,0%. Em deformações a temperaturas abaixo da Tg, a diminuição da cristalinidade aparente é observada. Deformações em temperaturas acima da Tg, o aumento da cristalinidade aparente é observado. Ambos materiais, com tratamento térmico e sem tratamento térmico, apresentam comportamento semelhante quanto ao percentual cristalino. Os resultados obtidos para a cristalinidade aparente e o perfil observado nas curvas de WAXD, sugerem que parte da cristalinidade aparente observada, pode estar relacionada com a orientação dos cristalitos. Apesar disso, constata-se que tanto o material com tratamento térmico como o sem tratamento térmico apresentam comportamento semelhante frente a deformação por compressão plana e ao efeito da temperatura de deformação.

A discussão e comparação entre os diferentes resultados obtidos pelo WAXD, DSC, WAXS e medidas de densidade será apresentada em capítulo posterior.

Tabela 4.4. 2: Cristalinidade aparente de CP de PET com tratamento térmico (A) e sem tratamento térmico (B),  $\dot{\phi}$ = 0.3 mm/min,  $\sigma_f$  =625 MPa, obtidas através da técnica de difração de raios-X a alto ângulo (WAXD)

**(A) PET com tratamento térmico**

| Temperatura de deformação<br>(°C) | Cristalinidade aparente<br>(X <sub>cr</sub> ) <sub>ap</sub> (%) |
|-----------------------------------|---|
| Não-deformada                     | 59,0  |
| 25 °C                             | 11,2  |
| 50 °C                             | 9,7   |
| 60 °C                             | 2,5   |
| 90 °C                             | 60,8  |
| 100 °C                            | 62,6  |
| 110 °C                            | 68,5  |

**(B) PET sem tratamento térmico**

| Temperatura de deformação<br>(°C) | Cristalinidade aparente<br>(X <sub>cr</sub> ) <sub>ap</sub> (%) |
|-----------------------------------|---|
| Não deformada                     | 9,0   |
| 25 °C                             | 3,4   |
| 50 °C                             | 0,5   |
| 60 °C                             | 2,8   |
| 90 °C                             | 65,0  |
| 100 °C                            | 54,1  |
| 110 °C                            | 59,2  |



## 4.5. ANÁLISE MORFOLÓGICA VIA ESPALHAMENTO DE RAIOS-X EM ALTO ÂNGULO (WAXS)

A Figura 4.5.1 apresenta o perfil das curvas de WAXS utilizando luz síncrotron e geometria tipo Debye – Scherrer para CP de PET com tratamento térmico, não – deformado e deformado a temperaturas de 25 °C, 50 °C , 60 °C 90 °C , 100 °C , 110 °C . O comprimento de onda utilizado no WAXS foi  $\lambda = 1,608 \text{ \AA}$ . A taxa de deformação foi de 0,3 mm/min e tensão final aplicada de 625 MPa. A posição da amostra indica que o feixe penetra na direção paralela ao eixo Z, sendo o detetor posicionado perpendicular ao eixo Y. Desta forma, serão analisados todos os planos paralelos ao eixo X e conseqüentemente perpendiculares aos eixos Y e Z.

Para a amostra não deformada (Figura 4.5.1.A), o perfil da linha de difração apresenta diversos picos sem a presença de um pico preferencial. Neste perfil de WAXS visualiza-se todos os principais planos relacionados ao PET. Estes planos são os mesmos apresentados na Tabela 4.4.1, somente a posição do plano no ângulo  $2\theta$  altera-se, com deslocamento dos planos para ângulos maiores, devido a utilização de um  $\lambda$  maior. A não existência de um plano preferencial demonstra comportamento isotrópico sem orientação preferencial. A deformação à 25 °C indica que o material sofreu amorfização, permanecendo somente picos de intensidade fraca em 18°, plano (010) e 24°, plano  $(\bar{1}\bar{1}0)$ . O pico a 45°, plano  $(\bar{1}05)$  aparece alargado e de pouca intensidade. Com o aumento da temperatura de deformação até 60° (deformações abaixo da temperatura Tg), verifica-se a diminuição destes picos, com conseqüente aumento do halo amorfo. As deformações em temperaturas acima da Tg demonstram o aparecimento de um pico preferencial a 18° (0 1 0). Também verifica-se os picos, em menor intensidade, a 24°, 28°, 35° e a 45° (pico largo de baixa intensidade). Com o aumento da temperatura de deformação estes picos tornam-se mais definidos, sendo que o pico a 18° torna-se mais intenso. O perfil de WAXS observado indica diminuição da área pertencente ao halo amorfo, e desta forma aumento da cristalinidade aparente. Além disso, o destaque preferencial do pico a 18° (0 1 0) sugere que o material tenha orientação preferencial no sentido deste plano cristalográfico.

Comparando os resultados obtidos através das técnicas de WAXD e WAXS verifica-se que o material ao ser deformado adquire orientação preferencial, onde as cadeias orientam-se em direção ao escoamento, a qual é caracterizada pelo *eixo c* da cela triclinica, ou seja, os perfis das curvas de WAXS e WAXD apresentados para o PET indicam que o material ao ser

deformado sofre orientação em direção ao fluxo de escoamento (direção X). Esta orientação ocorre em nível da região cristalina, onde os cristalitos orientam-se na direção do fluxo de escoamento. A mobilidade das cadeias, em especial a parte amorfa, permite que os cristalitos se orientem sob compressão e a cristalinidade não diminua superficialmente.

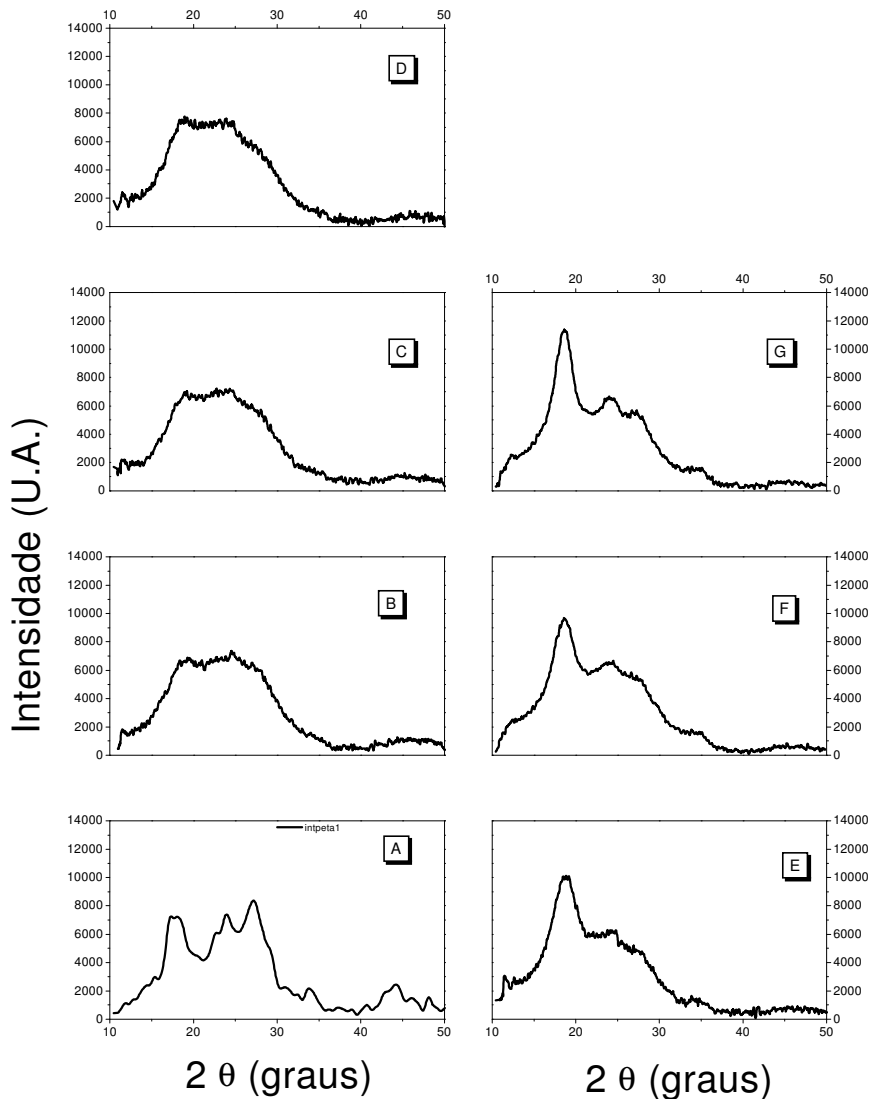
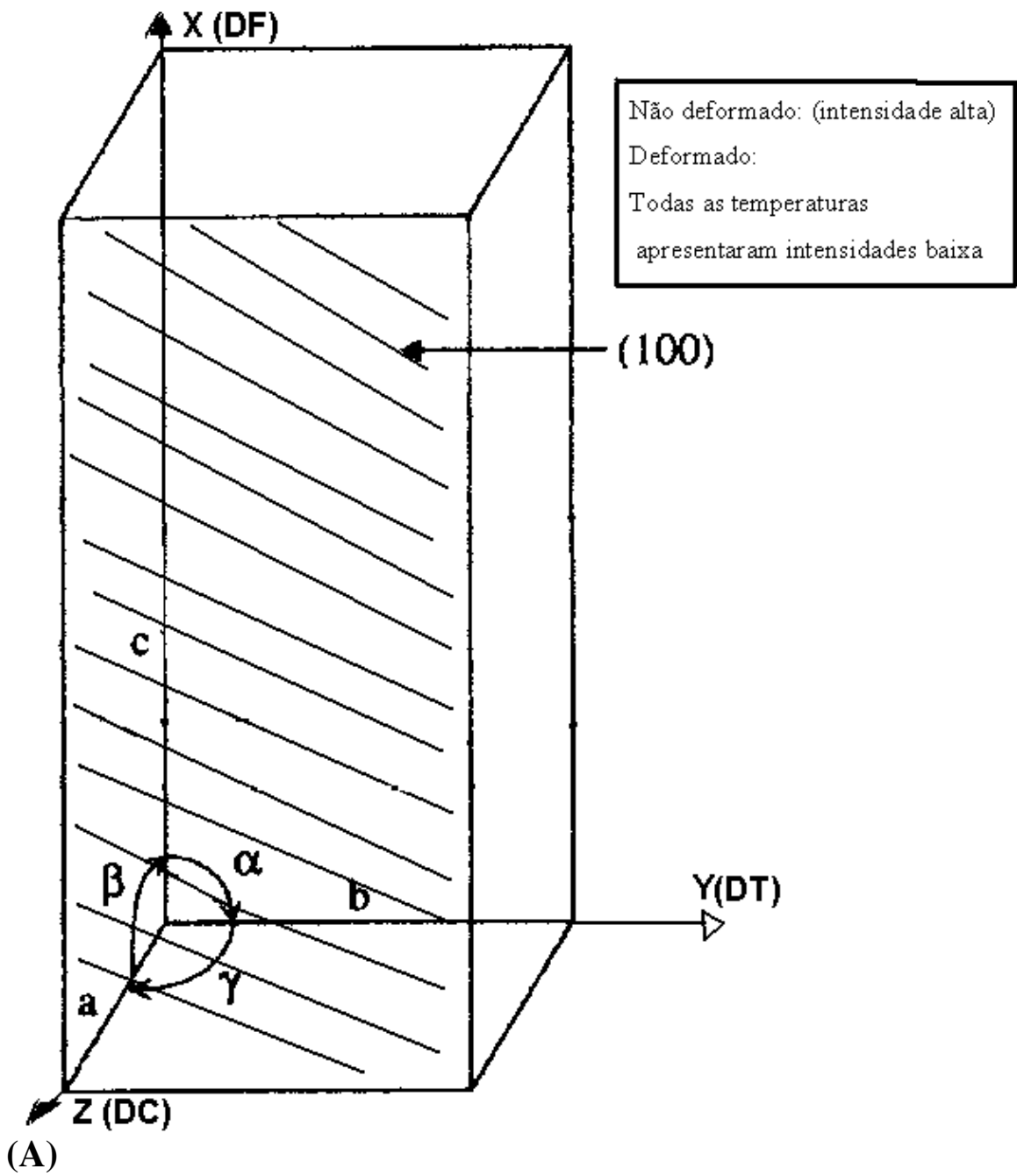
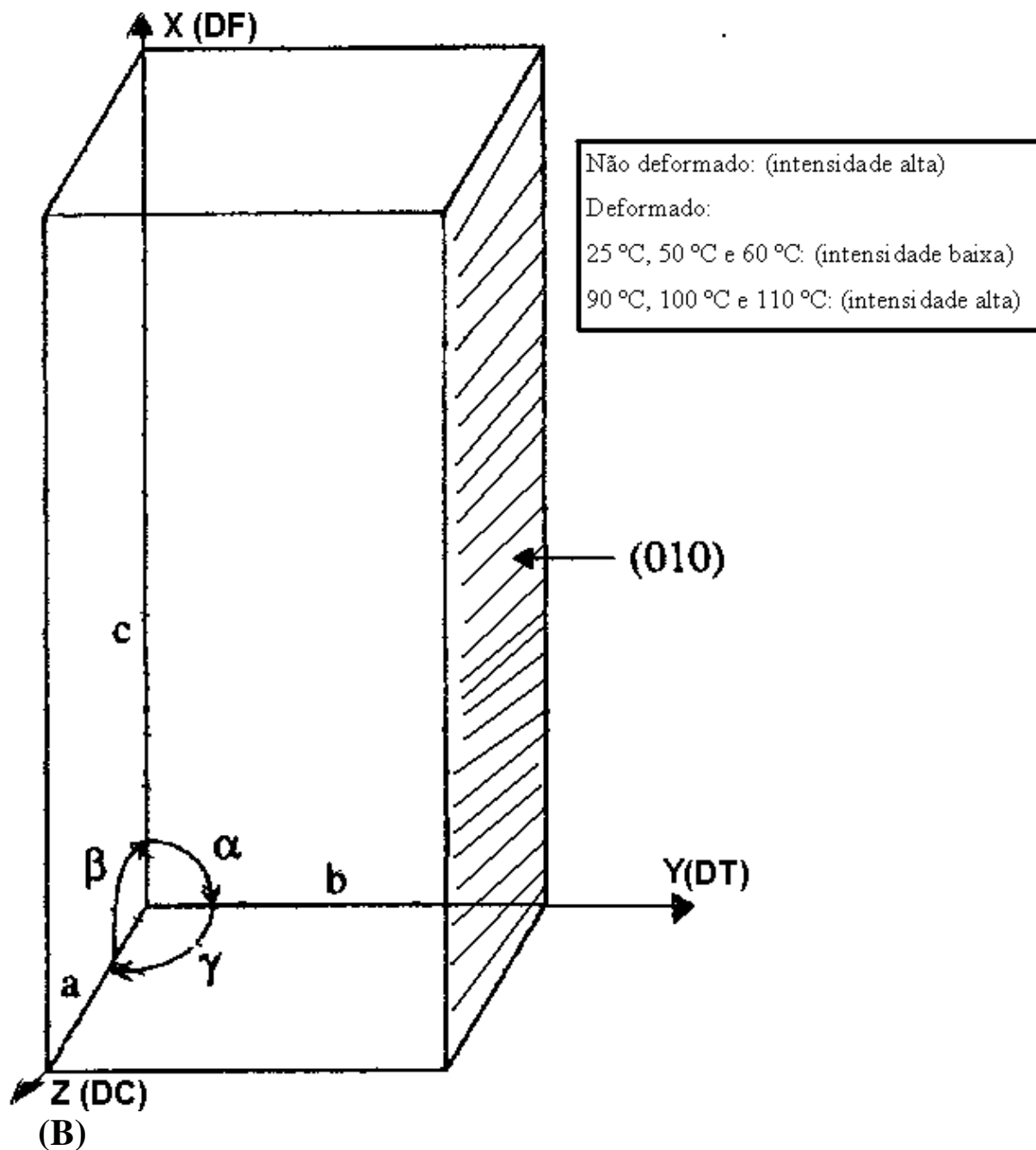


Figura 4.5. 1: Perfil das curvas de WAXS obtidas para CP de PET com tratamento térmico deformado a diferentes temperaturas em  $\phi=0,3$  mm/min,  $\sigma_f=625$  MPa, A= não deformado, B=25 °C, C= 50 °C , D= 60 °C , E=90 °C , F= 100 °C , G=110 °C





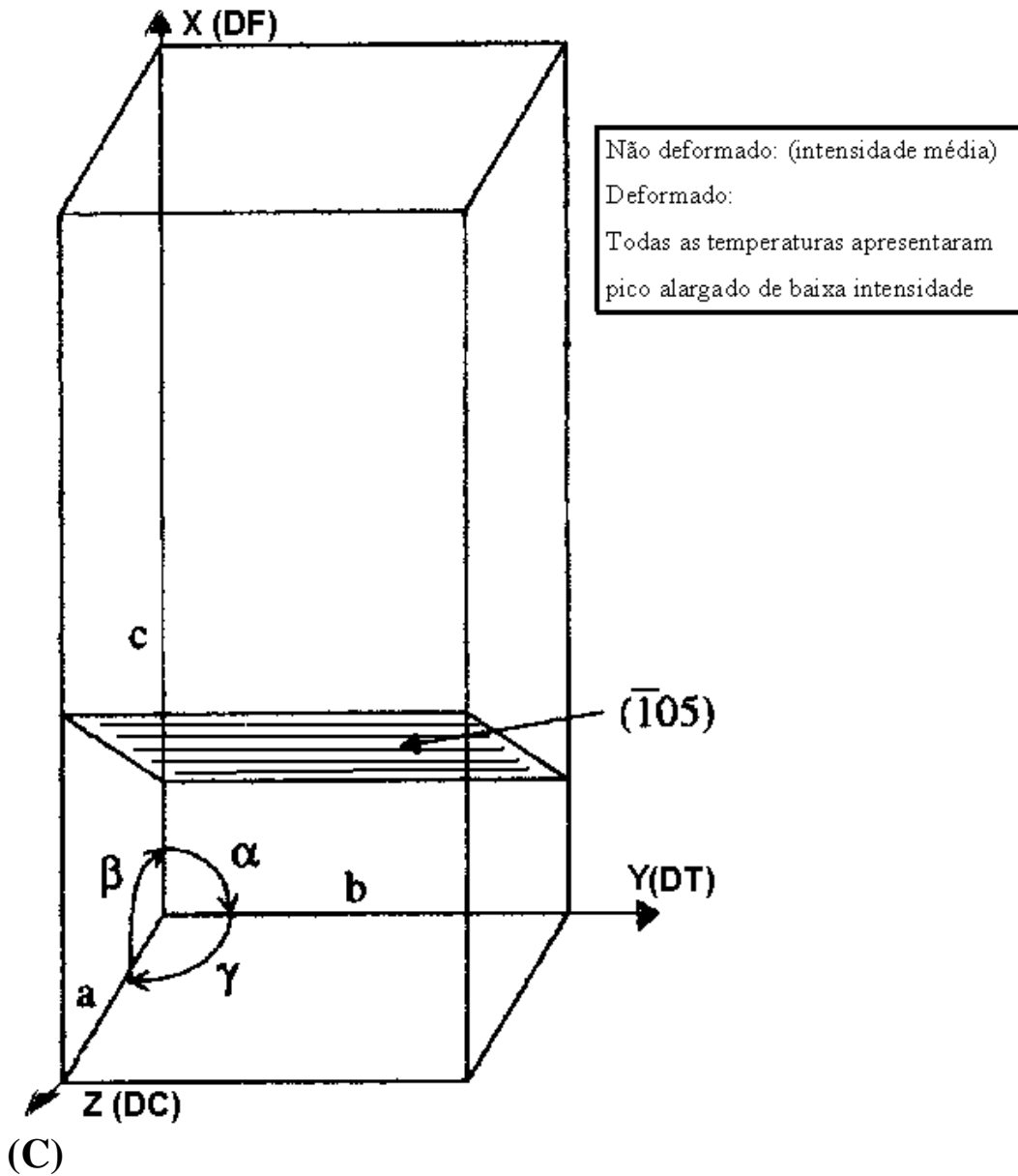


Figura 4.5.2.: Planos cristalográficos principais obtidos por WAXS em função da temperatura de deformação para CP de PET com tratamento térmico: (A): plano (100) , (B) plano (010) e (C) plano  $(\bar{1} 0 5)$

A Figura 4.5.2 apresenta os principais planos cristalográficos obtidos para o PET com tratamento térmico, não-deformado e deformado nas diferentes temperaturas. Esta Figura relaciona o plano cristalográfico com as respectivas condições de deformação aplicadas ao PET de acordo com o perfil das curvas de WAXS obtidas na Figura 4.5.1. Conforme descrito anteriormente, os planos cristalográfico analisados pela técnica de WAXS são todos aqueles paralelos ao eixo X (eixo da direção do fluxo de escoamento). Comparando esta orientação

dos eixos a, b e c da cela verifica-se que para o CP não deformado estes eixos podem estar orientados para todas as direções. Porém, com a aplicação da deformação por compressão plana estes planos tendem a orientar-se na direção do fluxo de escoamento, principalmente nas deformações em temperaturas acima da Tg, como observa-se na predominância do plano cristalográfico (010), indicando que o eixo c da cadeia esteja orientado paralelamente a direção de fluxo do escoamento.

A Figura 4.5.3 apresenta o resultado de WAXS para o PET sem tratamento térmico, não – deformado e deformado em temperaturas de 25 °C, 50 °C, 60 °C, 90 °C, 100 °C e 110 °C.

Para a amostra não deformada verifica-se a presença de um grande halo amorfo com intensidade máxima em 22° e um pico largo e de intensidade baixa a 45° (característico do plano cristalográfico  $(\bar{1} 0 5)$ ). Para os materiais deformados em temperaturas abaixo da Tg, o material apresenta aparente diminuição da semilargura do halo amorfo, com aumento da amorfização do material, porém ainda observando-se o pico a 45° (plano  $(\bar{1} 0 5)$ ), mas com intensidade menor.

As deformações em temperaturas acima da Tg apresentam planos cristalográficos com predominância em 18° (plano (010)). O aparecimento destes planos demonstra que o material adquiriu cristalinidade, bem como orientação preferencial. Semelhante aos resultados observado para o PET com tratamento térmico, o PET sem tratamento térmico ao ser deformado acima da temperatura Tg, sua cadeia principal adquire orientação preferencial em direção ao fluxo de escoamento (sentido X).

O perfil comportamental do PET tanto com tratamento térmico como sem tratamento térmico, frente a deformação por compressão plana, demonstra que para deformações em temperaturas abaixo da Tg, ambos sofrem aumento da amorfização, com destruição dos planos cristalográficos paralelos ao eixo X. Para deformações acima da Tg, em ambos destaca-se a orientação preferencial ao plano (0 1 0) a 18°. Além disso, o perfil das curvas de WAXS apresentadas são semelhantes. Quanto a cristalinidade, o PET sem tratamento térmico apresenta claramente aumento da cristalinidade com o aumento da temperatura de deformação. Enquanto que para o material com tratamento térmico o principal efeito observado foi a orientação dos cristalitos iniciais, em relação ao plano (010), pois este já apresentava uma cristalinidade aparente inicial maior.

Resultados similares ao observado neste estudo através da análise do perfil de WAXS e WAXD, foram observados na literatura. Llana e colaboradores<sup>23</sup> utilizaram CP de placas de

PET deformadas por compressão plana a diferentes taxas de deformação e temperaturas entre 90 °C e 105 °C. Resultados obtidos por eles através de medidas de WAXD indicaram que o plano cristalográfico (010) orienta-se perpendicularmente a direção transversal e paralelo as paredes do canal de deformação, já o plano cristalográfico  $(\bar{1} 0 5)$  orienta-se perpendicular a direção de fluxo e perpendicular a ambas direções da placa de compressão e da parede do canal. O plano cristalográfico (100) orienta-se perpendicular a direção da carga e paralelo a placa de compressão, estando o anel aromático paralelo ao plano da placa, demonstrando que o eixo da cadeia localiza-se na direção do fluxo.

Bellare e colaboradores<sup>74</sup> estudaram placas de PET inicialmente com tratamento térmico a 180 °C sendo posteriormente deformadas por compressão plana a T=190 °C e analisadas utilizando diversas técnicas entre elas SAXS e WAXD. Seus resultados demonstraram que partindo-se de uma morfologia inicialmente esferulítica transforma-se em empilhamento de lamelas cristalina fragmentadas com as lamelas orientadas normal a direção de fluxo. Após alguma deformação inicial, através de deslizamento interlamelar no material amorfo, o deslizamento da cadeia (100)[001] ocorre através da continuidade da deformação. Até uma razão de compressão de 2,6 o mecanismo de deslizamento da cadeia (100)[001] orienta as lamelas normal junto ao eixo de compressão. Posterior deformação, causa fragmentação de lamelas afinando-as e subsequente reorientação das lamelas normal a direção de fluxo. Análise de Figuras de pólo indicaram atividade cooperativa do deslizamento de cadeia (100)[001] e deslizamento transversal (100)[010] durante os últimos estágios de desenvolvimento de textura. Em nosso estudo não foi possível visualizar nitidamente esferulitas, conforme será apresentado no item relacionado aos resultados obtidos pela técnica de MEV. Figuras de pólo de raios-X (obtidas utilizando equipamento de difração de Raios-X), permite determinar as relações entre parâmetros de processamento e microestrutura cristalina formada, evidenciando os vetores de rede com orientações preferenciais e os efeitos nas microestruturas nas diferentes direções dos CP.

Este comportamento de deslizamento também foi observado por Galeski e colaboradores<sup>156</sup> em CP de polietileno de alta densidade (HDPE) deformado por compressão plana, onde observou que segmentos de cadeia estão completamente alinhados paralelamente a direção de fluxo devido ao intenso deslizamento das cadeias, induzindo as rotações dos segmentos de cadeia junto a direção de fluxo.

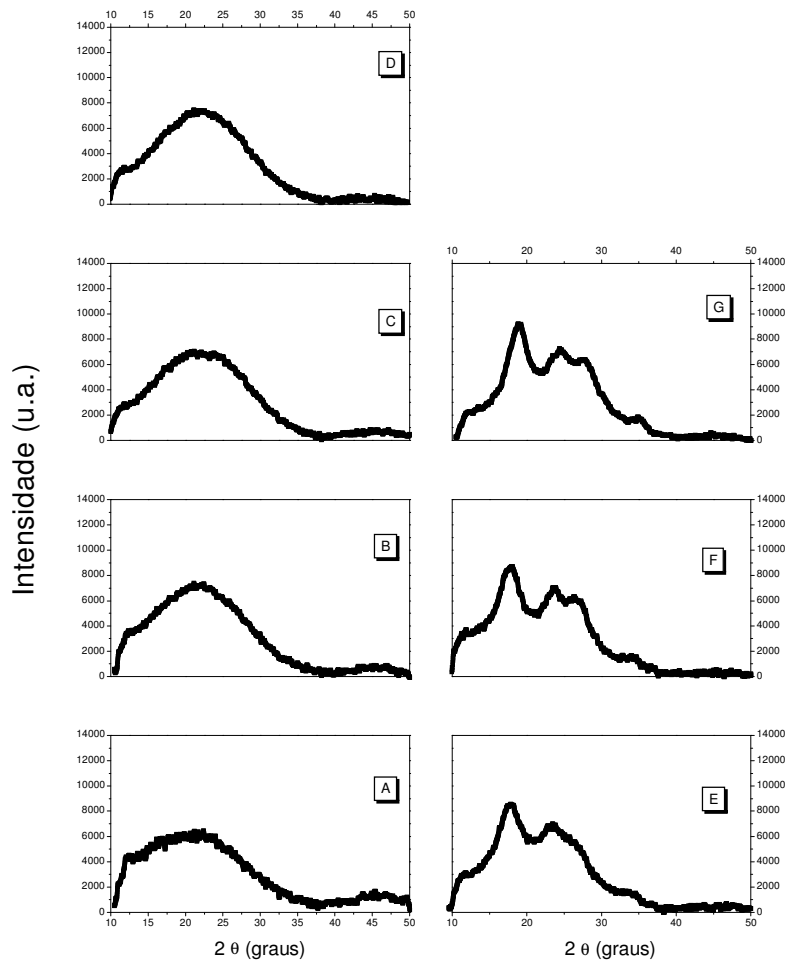


Figura 4.5.3: Perfil das curvas de WAXS obtidas para CP de PET sem tratamento térmico deformado a diferentes temperaturas.  $\dot{\phi}=0,3$  mm/min,  $\sigma_f=625$  MPa, A= não deformado, B=25 °C , C= 50 °C , D= 60 °C , E= 90 °C , F= 100 °C , G= 110 °C

Semelhante ao estudo realizado por WAXD, também a cristalinidade aparente foi calculada para os perfis de WAXS obtidos para deformações a diferentes temperaturas. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.5.1 (A) para o material com tratamento térmico e (B) para o sem tratamento térmico.



Tabela 4.5.1 : Medida da cristalinidade aparente do PET com tratamento térmico (A) e sem tratamento térmico (B),  $\dot{\phi}=0,3$  mm/min,  $\sigma_f = 625$  MPa, obtidas através da técnica de espalhamento de raios-X a alto ângulo (WAXS).

**(A) PET com tratamento térmico**

| Temperatura de deformação<br>(°C) | Cristalinidade aparente<br>( $X_{cr}$ ) <sub>ap</sub> (%) |
|-----------------------------------|---|
| Não deformada                     | 40,0  |
| 25 °C                             | 15,2  |
| 50 °C                             | 9,5   |
| 60 °C                             | 10,1  |
| 90 °C                             | 23,0  |
| 100 °C                            | 19,8  |
| 110 °C                            | 26,5  |

**(B) PET sem tratamento térmico**

| Temperatura de deformação<br>(°C) | Cristalinidade aparente<br>( $X_{cr}$ ) <sub>ap</sub> (%) |
|-----------------------------------|---|
| Não deformada                     | 8,6   |
| 25 °C                             | 3,0   |
| 50 °C                             | 2,7   |
| 60 °C                             | 2,4   |
| 90 °C                             | 19,5  |
| 100 °C                            | 25,5  |
| 110 °C                            | 25,0  |

Os resultados obtidos para o material com tratamento térmico (Tabela 4.5.1.A) apresenta teor de cristalinidade de 40,0% para o material não-deformado. As deformações em temperaturas abaixo da T<sub>g</sub> demonstram diminuição da cristalinidade aparente com o aumento da temperatura. Em deformações acima da T<sub>g</sub> verifica-se leve aumento da cristalinidade aparente com o aumento da temperatura.

Análise dos resultados obtidos para o material sem tratamento térmico (Tabela 4.5.1.B) demonstram uma cristalinidade aparente de 8,6% para o material não-deformado. As deformações em temperaturas abaixo da Tg apresentam diminuição do teor cristalino com o aumento da temperatura. Para deformações em temperaturas acima da Tg verifica-se aumento da cristalinidade aparente com o aumento da temperatura de deformação. Este comportamento demonstra que o PET sem tratamento térmico sofre cristalização induzida pela deformação.

Tanto o material com tratamento térmico como o sem tratamento térmico apresentam diminuição da cristalinidade aparente para deformações em temperaturas abaixo da Tg e aumento para deformações em temperaturas acima da Tg. Este comportamento é condizente com o observado através da técnica de WAXD, apesar de valores elevados da cristalinidade aparente observado pelo WAXD em relação ao WAXS. Esta diferença pode estar relacionada aos planos observados pelo WAXD e WAXS, demonstrando que estas técnicas permitem obter avaliação da rede cristalina e orientação dos cristalitos em função da deformação imposta ao material.

Estudos realizados por Salem e colaboradores<sup>124</sup>, em CP de PET deformados por tração a 90 °C, demonstraram que o processo de cristalização ocorre em dois regimes. O primeiro, no início da região do enrijecimento por deformação, com aumento lento da tensão com a razão de escoamento, a cristalinidade aumenta rapidamente, o segundo, após a região de enrijecimento por deformação, ocorre um aumento rápido da tensão e um aumento lento da cristalinidade. Na espessura dos cristalitos normal aos planos (010) e (100) as altas tensões no regime 2 induzem aumento modesto, com crescimento preferencial ocorrendo normal ao plano (010). Crescimento normal aos planos (010) tem uma forte dependência sobre o nível de deformação do que o crescimento a (100). Verificou que o início da cristalização sempre coincide com o ponto de inflexão da curva tensão-deformação, deslocando-se para razões de escoamento maiores e tensões menores com a diminuição da taxa de deformação. Este ponto é semelhante a região da Tg onde se observa mobilidade, ou seja, a deformação muda a conformação dos segmentos da macromolécula.

## 4.6. ANÁLISE MORFOLÓGICA ATRAVÉS DA TÉCNICA DE ESPALHAMENTO DE RAIOS-X A BAIXO ÂNGULO (SAXS)

Resultados obtidos através da técnica de espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS), utilizando-se luz síncrotron serão apresentados a seguir. Será avaliado o efeito da temperatura de deformação em CP de PET com tratamento térmico não – deformado e deformado em temperaturas de 25 °C, 50 °C, 60 °C, 90 °C, 100 °C e 110 °C (Figura 4.6.1). A taxa de deformação aplicada foi de 0,3 mm/min e tensão final aplicada de 625 MPa. Também será analisado o efeito causado pela tensão final aplicada, para o PET com tratamento térmico, deformado em temperaturas de 25 °C e 90 °C e taxa de deformação de 2,7 mm/min (Figura 4.6.5). Conforme descrito anteriormente na metodologia, as coordenadas escolhidas do detetor são as mesmas adotadas na posição de deformação da amostra, onde X representa a direção de fluxo (coordenada equatorial da imagem), Y a direção transversal (coordenada meridional da imagem) e Z a direção de compressão, neste caso, direção de incidência do feixe de raios-X. O comprimento de onda utilizado no SAXS foi de  $\lambda = 1,608 \text{ \AA}$ .

A Figura 4.6.1 apresenta os perfis de SAXS obtidos para o PET com tratamento térmico, não-deformado (Figura 4.6.1.A) e deformado em temperaturas de 25 °C a 110 °C (Figura 4.6.1 B a G). Análise da Figura A (PET não-deformado) apresenta perfil constituído de anel isotrópico, indicando distribuição aleatória de lamelas. Para CP deformados em temperaturas abaixo da  $T_g$ , as análises de SAXS apresentam os seguintes resultados: na deformação em temperatura de 25 °C (Figura 4.6.1.B), o perfil de SAXS apresenta um anel com intensidade de espalhamento maior na direção equatorial que meridional, ou seja, maior intensidade de espalhamento na direção do fluxo de escoamento (DF), acentuando-se nas deformações a 50 °C e 60 °C (Figuras 4.6.1 C e D, respectivamente), onde a diminuição da largura do perfil do anel de SAXS na direção DT e aumento na direção de fluxo é observado. Este comportamento observado no perfil de SAXS indica que o aumento da temperatura de deformação em temperaturas abaixo da  $T_g$ , ocasiona a orientação dos microdomínios, inicialmente aleatórios, em direção ao fluxo de escoamento.

Nas deformações em temperaturas acima da  $T_g$  (Figura 4.6.1. E-G), o perfil de SAXS observado pelos CP deformados, mostra além da presença de um círculo de intensidade e largura praticamente constante o aparecimento de “manchas” de intensidade larga, com características de semi anel na direção de fluxo. O aparecimento destas manchas indicam que

os CP deformadas apresentam determinadas lamelas orientadas preferencialmente na direção de fluxo do sistema de deformação.

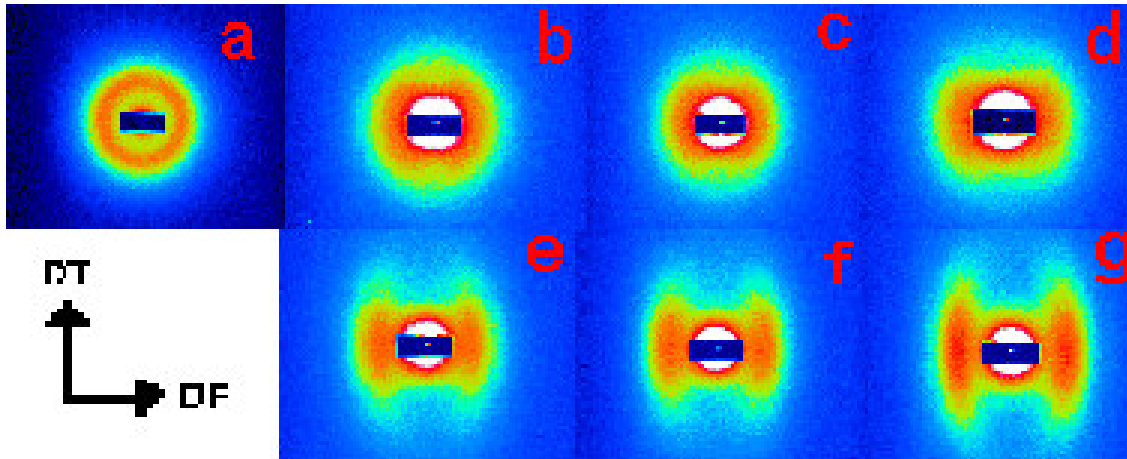


Figura 4.6. 1: Perfil das imagens de SAXS obtidas para CP de PET com tratamento térmico deformado a diferentes temperaturas em  $\phi=0,3$  mm/min,  $\sigma_f =625$  MPa, A= não deformado, B=25 °C , C= 50 °C , D= 60 °C , E=90 °C, F= 100 °C , G=110 °C

O SAXS é sensível à diferença na densidade de elétrons dentro de um material e desta forma é capaz de analisar a densidade de flutuações em materiais poliméricos. É esta propriedade que é utilizada na determinação da variação dimensional das estruturas em um sistema polimérico<sup>157</sup>.

Conforme descrito na seção 3.5.4, as imagens de SAXS foram digitalizadas. Um corte (reta) passando pelo centro da imagem, um no sentido equatorial (horizontal) e outro no sentido meridional (vertical), permitiu obter-se um gráfico relacionando a intensidade versus  $q$  (vetor de espalhamento). Após os tratamento de dados, já descrito na seção 2.10.3, um gráfico de  $I(q)*q^2$  versus  $q$  foi obtido.

A Figura 4.6.2 mostra o comportamento da densidade eletrônica em relação à temperatura de deformação, sendo o gráfico obtido conforme equação 2.10.3.3, para as CP de PET com tratamento térmico apresentados nas imagens da Figura 4.6.1. Esta Figura refere-se ao espalhamento obtido através do corte equatorial (Figura 4.6.2 E) e meridional (Figura 4.6.2 M). Os resultados claramente demonstram que o material tanto no espalhamento equatorial como meridional sofrem influência da temperatura de deformação.

Análise do espalhamento equatorial para o material não-deformado apresenta centro de espalhamento de intensidade maior na região de valores menores de  $q$  (vetor de

espalhamento). As deformações em temperaturas inferiores a  $T_g$ , demonstram que o aumento da temperatura tende a apresentar mais de um centro espalhador com intensidades semelhantes, um a  $q$  menores e outro a  $q$  maiores. Para deformações realizadas em temperaturas acima da  $T_g$  verifica-se o deslocamento deste centro para valores de  $q$  menores. Os resultados obtidos, referentes ao espalhamento no sentido meridional demonstram uma tendência dos centros espalhadores deslocarem-se para valores de  $q$  menores. Sabe-se que, pela lei de Bragg, valores menores de  $q$  correspondem a estruturas de tamanhos maiores. O comportamento observado nos gráficos da Figura 4.6.2, indicam que o material altera a sua estrutura com a aplicação de temperatura de deformação. Como as coordenadas adotadas no sistema relacionam o sentido equatorial à direção de fluxo do escoamento no canal de deformação e o sentido meridional à direção transversal, os resultados apresentados indicam que o material sofre reorientação de sua estrutura no sentido do escoamento com aumento do tamanho das partículas do cristalito neste sentido e diminuição no sentido transversal, ou seja aumento do cristalito neste sentido pelo crescimento do cristalito no sentido do *eixo c* (também da cadeia polimérica) isto é, a lamela está numa direção transversal a deformação

Estudos da evolução da cristalinidade em função da temperatura e tempo de tratamento térmico realizados em PET tem sido verificados na literatura. Resultados tem demonstrado que o tempo de tratamento térmico não afeta substancialmente a posição de espalhamento máximo. Contudo, com o aumento da temperatura este máximo desloca-se para ângulos de espalhamento menores, que corresponde a mudanças no período longo, conforme determinado pela lei de Bragg<sup>158</sup>.

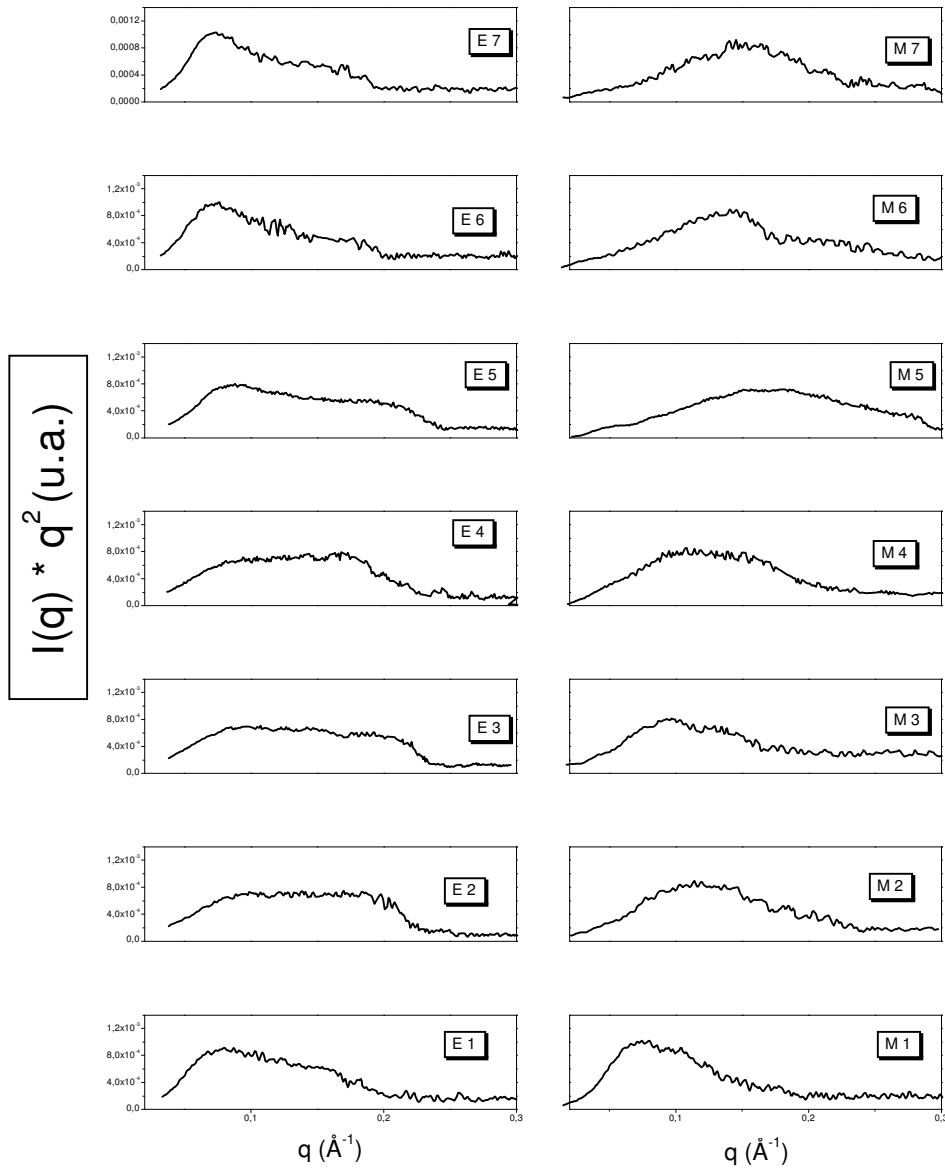


Figura 4.6. 2: Perfil das curvas de SAXS (corte equatorial (E) e meridional (M), obtido para as CP de PET com tratamento térmico, deformado a diferentes temperaturas. 1= não-deformado, 2=25 °C, 3=50 °C, 4=60 °C, 5=90 °C, 6= 100 °C e 7= 110 °C.

Conforme apresentado anteriormente no item 2.10.4, análises semi-quantitativas dos dados de espalhamento levam a um parâmetro estrutural  $L$  correspondendo a distância média

entre as partículas, ou seja, o período longo lamelar (L) é definido pela soma do período cristalino mais o amorfo, definido pela equação de Bragg:

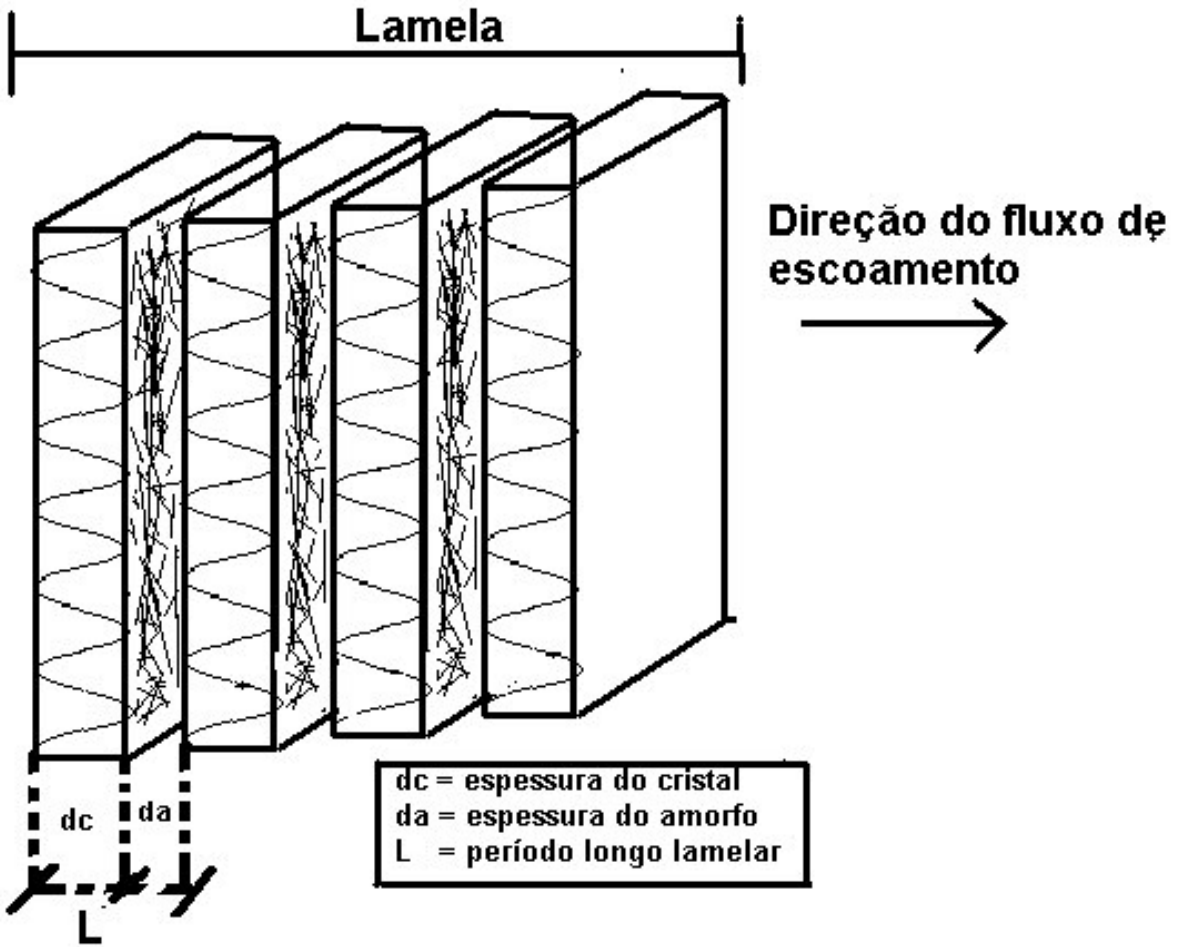
$$L = \frac{2\pi}{q_{max}} \quad (\text{EQUAÇÃO 2.10.4.13}).$$

A partir dos dados de  $q_{max}$  obtidos do gráfico  $I(q)*q^2$  versus  $q$  e utilizando-se a equação de Bragg 2.10.4.13, calculou-se o período longo lamelar para as CP de PET descritas na Figura 4.6.1. As Tabelas 4.6.1 A e B apresentam os resultados obtidos referente ao perfil de SAXS apresentado pelo corte equatorial e meridional, respectivamente.

Os resultados obtidos através do corte equatorial (direção de fluxo) demonstram que para amostra de PET não deformado obteve-se um período longo  $L=76\text{Å}$ , este valor é condizente com o observado na literatura por Liu e Geil<sup>159</sup> onde indicam que a espessura de cristais de PET é de aproximadamente  $70\text{Å}$ . Para o material deformado verifica-se inicialmente um valor de  $L=66\text{Å}$  para deformações a  $T=25\text{ °C}$ , aumentando com o aumento da temperatura de deformação, chegando a  $L=89\text{Å}$  para deformações a  $T=110\text{ °C}$ , ou seja, para CP deformados, o período longo lamelar aumenta com o aumento da temperatura de deformação. Já para o corte no sentido meridional (sentido transversal de deformação), verifica-se a diminuição do valor do período longo L. Este comportamento observado demonstra que o material com tratamento térmico não-deformado ao sofrer deformação por compressão plana a diferentes temperaturas, altera sua estrutura morfológica inicial, diminuindo seu tamanho e posteriormente adquirindo nova estrutura, tornando-se maior na direção de fluxo de escoamento e menor na direção transversal. Este comportamento está condizente com os resultados observados por WAXD e WAXS, onde as estruturas orientam-se em direção ao fluxo de escoamento.

Um modelo esquemático da orientação lamelar proposta é apresentado na Figura 4.6.3, onde o modelo A, B e intermediários entre eles podem estar presentes no material não deformado. No material deformado em tensão final aplicada de 625 MPa, estaria presente o modelo B.

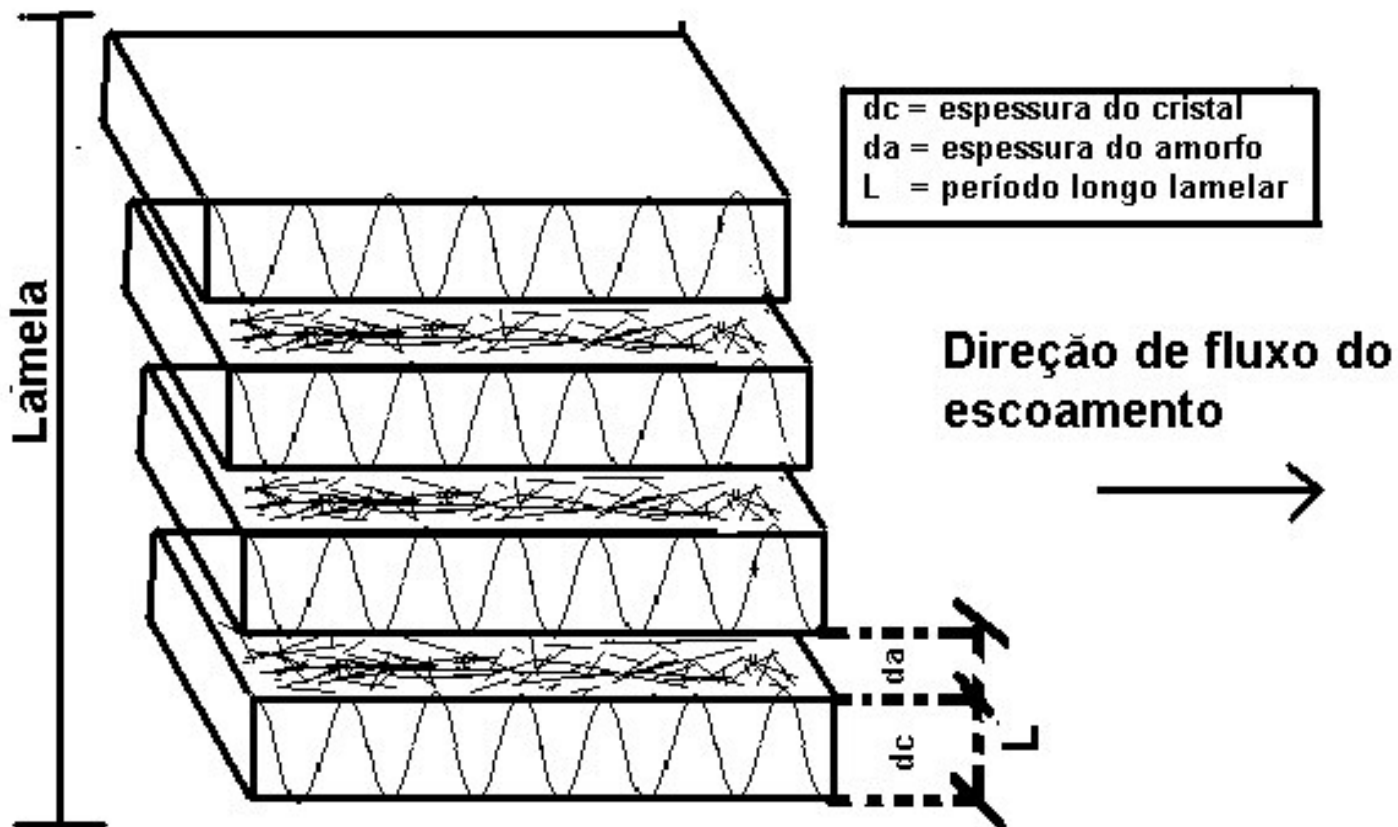
Comportamento antes do ponto de enrijecimento  
(strain hardning)



(A)



Comportamento após o ponto de enrijecimento  
(strain hardning)



(B)

Figura 4.6.3: Modelo proposto para a orientação lamelar do PET submetido a deformação por compressão plana.

Tabela 4.6. 1: Valores de  $q_{\text{máx}}$  e período longo lamelar de CP de PET com tratamento térmico, deformado em diferentes temperaturas, obtido dos perfís de SAXS em corte equatorial (A) e meridional (B), conforme descrito na Figura 4.6.1

**A: corte equatorial**

| Temperatura de deformação (°C) | $q_{\text{máx}}$ ( $\text{\AA}^{-1}$ ) | L ( $\text{\AA}$ ) |
|--------------------------------|--|--------------------|
| Não-deformado                  | 0,082327                               | 76                 |
| 25                             | 0,095689                               | 66                 |
| 50                             | 0,093103                               | 67                 |
| 60                             | 0,089788                               | 70                 |
| 90                             | 0,086782                               | 72                 |
| 100                            | 0,071140                               | 88                 |
| 110                            | 0,070546                               | 89                 |

**B: Corte meridional**

| Temperatura de deformação (°C) | $q_{\text{max}}$ ( $\text{\AA}^{-1}$ ) | L ( $\text{\AA}$ ) |
|--------------------------------|--|--------------------|
| Não-deformado                  | 0,0749558                              | 84                 |
| 25                             | 0,114456                               | 55                 |
| 50                             | 0,0939500                              | 67                 |
| 60                             | 0,110888                               | 57                 |
| 90                             | 0,155560                               | 40                 |
| 100                            | 0,135170                               | 46                 |
| 110                            | 0,151702                               | 42                 |

Partindo-se de um modelo de duas fases (amorfo e cristalino) e do período longo lamelar obtido anteriormente, pode-se calcular as espessuras lamelares do cristal,  $d_c$  e do amorfo,  $d_a$ . Estas espessuras foram calculadas utilizando a equação 2.10.4.25 ( $d_c = L \cdot X_c$ ) e 2.10.4.26 ( $d_a = L(1 - X_c)$ ), onde  $d_c$  = espessura do cristal,  $d_a$  espessura do amorfo. A fração cristalina utilizada foi determinada a partir de medidas de densidade, onde  $d_c + d_a = L$ . Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 4.6.2 A e B para o corte equatorial e meridional, respectivamente.

**Tabela 4.6.2:** Espessura lamelar do cristal e do amorfo do PET com tratamento térmico antes e após deformação

**A: corte equatorial**

| Temperatura de deformação (°C) | $d_c$ (Å) | $d_a$ (Å) |
|--------------------------------|-----------|-----------|
| Não-deformado                  | 34        | 42        |
| 25                             | 14        | 52        |
| 50                             | 18        | 49        |
| 60                             | 19        | 51        |
| 90                             | 24        | 48        |
| 100                            | 32        | 55        |
| 110                            | 34        | 54        |

**B: corte meridional**

| Temperatura de deformação (°C) | $d_c$ (Å) | $d_a$ (Å) |
|--------------------------------|-----------|-----------|
| Não-deformado                  | 38        | 46        |
| 25                             | 19        | 66        |
| 50                             | 18        | 49        |
| 60                             | 16        | 42        |
| 90                             | 13        | 27        |
| 100                            | 17        | 29        |
| 110                            | 16        | 26        |

Os resultados apresentados referente ao corte equatorial (Tabela 4.6.2 A) indicam para o CP não deformado, uma espessura lamelar do cristalino, de 34 Å e do amorfo, 42 Å. Para CP deformados os resultados apresentam aumento da espessura do cristalino com o aumento da temperatura de deformação, porém a espessura do amorfo apresentou valores próximos. No corte meridional (Tabela 4.6.2 B), os resultados obtidos foram 38 Å e 46 Å para a espessura do cristalino e amorfo, respectivamente. Para CP deformados, os valores obtidos para a espessura cristalina foram menores, porém todos eles muito próximos. Para a amorfo, verifica-se a diminuição da espessura com o aumento da temperatura de deformação.

Análise dos resultados apresentados na Tabela 4.6.2 demonstra que as lamelas crescem (*eixo c*) no sentido do fluxo de escoamento (corte equatorial) porém a separação entre as lamelas (parte amorfa) permanece praticamente constante. A observância de valores semelhantes na espessura do cristal (*eixos a e b (altura X profundidade)*) verificada no corte meridional indica que o material torna-se mais alongado, no sentido do escoamento, semelhante ao comportamento observado em fibras.

Em um sistema ideal de duas fases (amorfo e cristalino), a invariante Q permite analisar a diferença de densidade eletrônica entre estas fases<sup>158</sup>. Gehrke e colaboradores<sup>160</sup> tem estabelecido que quando ocorre variação de temperatura, a densidade eletrônica muda devido a diferença de expansão térmica das regiões cristalinas e amorfas. Esta alteração na densidade eletrônica afeta o valor da invariante Q, sugerindo que a queda no valor de Q possa ser devido a fusão parcial do cristalino.

Utilizando as equações 2.10.4.20 e 2.10.4.17, calculou-se a invariante Q e a constante de Porod (Kp) (relaciona a área de interface por unidade de volume)<sup>161</sup> referentes ao corte equatorial e meridional. Os resultados obtidos para a constante de Porod e a Invariante Q estão apresentados nas Figuras 4.6.4 e 4.6.5, respectivamente.

Análise dos resultados referentes a constante de Porod (Figura 4.6.4) apresenta valores para o material não-deformado em relação ao deformado, demonstrando que o material ao sofrer deformação por compressão plana altera o valor de sua constante. O mesmo comportamento foi observado na análise da invariante Q (Figura 4.6.5) onde observa-se a diminuição de Q com a aplicação da deformação tanto para análise no sentido equatorial, como meridional.

Os CP deformados não apresentaram variações significativas nos valores da invariante Q e constante de Porod (Kp) com o aumento da temperatura de deformação. Os valores obtidos no presente estudo para a invariante Q, podem ser considerados como aparentes, pois existe a necessidade de corrigir o espalhamento para valores a baixo (região de Guinier) e alto ângulos (região de Porod). Para altos ângulos esta correção foi efetuada (correção de Porod), porém a baixo ângulos não, visto que a região de Guinier é característica de sistemas monodispersos e o sistema utilizado neste estudo é polidisperso. Apesar disso, os resultados obtidos possibilitam a análise comportamental do sistema em relação às condições de deformação aplicada.

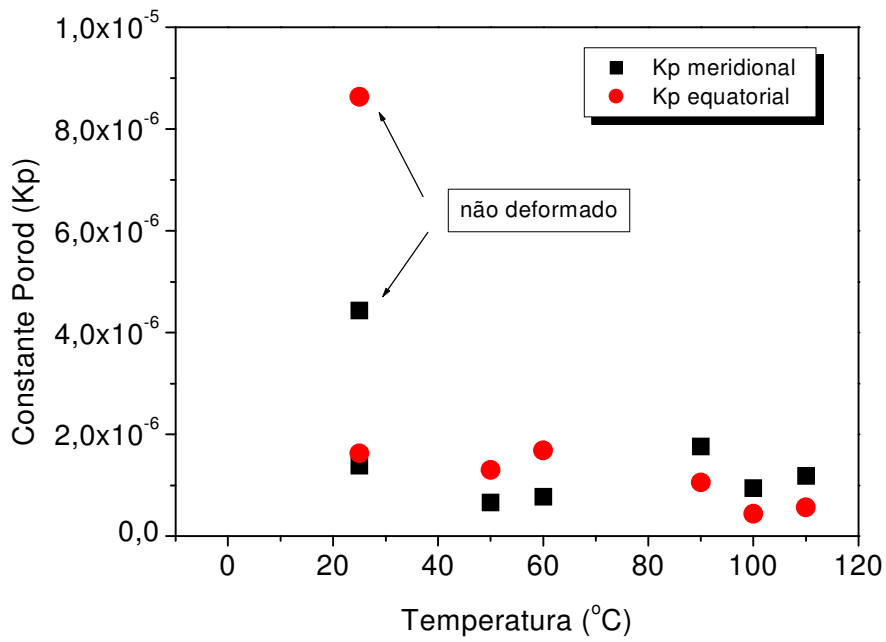


Figura 4.6.4: Constante de Porod (Kp) de CP de PET com tratamento térmico apresentados na Figura 4.6.1

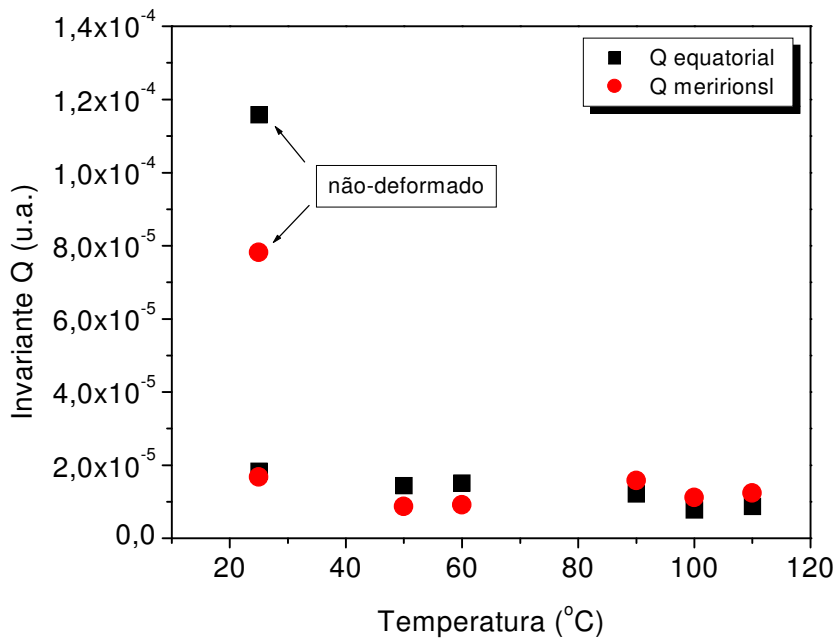


Figura 4.6.5: Invariante Q das CP de PET com tratamento térmico apresentados na Figura 4.6.1

#### 4.6.1 DIFERENTE TENSÃO MÁXIMA APLICADA

A utilização de diferente tensão máxima aplicada teve como objetivo avaliar que tipos de modificações morfológicas são observadas em CP de PET deformados, cujo término da curva de tensão-deformação encontra-se em diferentes regiões da curva. Esta avaliação foi feita somente para os CP de PET com tratamento térmico.

A Figura 4.6.6. A-F, apresenta os perfis de SAXS obtidos para CP de PET com tratamento térmico deformados em taxas de deformação de 2,7 mm/min e temperaturas de deformação de 25 °C e 90 °C. Para CP deformados a T=25 °C as tensões finais aplicadas foram 156 MPa, 390 MPa e 625 MPa, conforme Figura 4.6.6 A,B e C, respectivamente. Para a temperatura de 90 °C foram utilizadas as mesmas tensões finais aplicadas, conforme Figura 4.6.6 D, E e F. Para CP de PET com tratamento térmico, deformados em temperatura de 25°C verifica-se que para a tensão final de 156 MPa, a existência de dois anéis com espalhamento isotrópico. O primeiro anel localizado próximo ao beam – stop, apresenta largura maior, o segundo, na parte externa, de largura menor. A presença destes anéis indica orientação aleatória das lamelas. A deformação a 390 MPa, mostra somente um anel levemente achatado na direção transversal e de maior intensidade na direção de fluxo de escoamento, demonstrando que nesta tensão aplicada o material já começa a sofrer alguma orientação, neste caso, no sentido do fluxo de escoamento. A amostra deformada a 625 MPa demonstra diminuição da intensidade espalhada, principalmente na direção transversal, com maior intensidade na direção de fluxo. Comparando-se os três perfis de SAXS apresentados, nota-se que o aumento da tensão final aplicada acarreta a orientação do material em direção ao escoamento. A transformação de dois anéis, inicialmente observado em tensão mais baixa, em um de intensidade menor e preferencial a direção de escoamento também pode ser observada.

Para deformação em temperatura de 90 °C, os resultados apresentados pelas imagens de SAXS demonstraram que em deformação de 156 MPa o material apresenta um anel externo levemente achatado na região equatorial com orientação preferencial na direção meridional, além de duas manchas observadas no sentido meridional, mais próximas ao centro da imagem. Aqui, diferentemente dos outros perfis de SAXS analisados, nota-se um achatamento dos anéis na direção de fluxo, demonstrando que o material orienta-se preferencialmente na direção transversal. Já para deformações a 390 MPa observa-se um anel e também a presença de “manchas” de grande intensidade mais afastadas do centro da imagem, localizadas na direção do fluxo de escoamento (equatorial). Este comportamento

observado demonstra que o material está orientado na direção do fluxo. O aumento da tensão final aplicada para 625 MPa, apresenta um anel bem mais definido, além das “manchas”, agora de menor intensidade, observadas na direção do fluxo de escoamento (equatorial). Os três perfis analisados sugerem que o material em tensão mais baixa (156 MPa) orienta-se, primeiramente na direção transversal e após com o aumento da tensão final aplicada, reordena-se na direção do fluxo de escoamento.

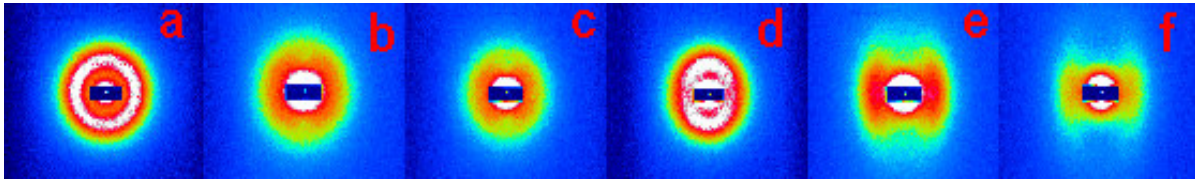


Figura 4.6.6: Perfil das imagens de SAXS obtidas para CP de PET com tratamento térmico deformado a diferente tensão final ( $\sigma_f$ ). Temperaturas de deformação = 25 °C ((A) 156 MPa, (B) 390 MPa, (C) 625 MPa), e 90 °C ((D) 156 MPa, (E) 390 MPa, (F) 625 MPa). Taxa de deformação = 2,7 mm/min.

Para melhor compreensão dos resultados apresentados acima, a Figura 4.6.7 apresenta as curvas de tensão-deformação dos materiais deformados a diferentes tensões finais aplicadas nas temperaturas de 25 °C (Figura 4.6.7 A, B e C) e 90 °C (Figura 4.6.7 D, E e F). Como pode-se verificar para a temperatura de 25 °C, na tensão final de 156 MPa, o material encontra-se ainda na primeira região de deformação, não observando-se mudanças significativas na sua estrutura. As deformações a 390 MPa e 625 MPa apresentam perfis de SAXS semelhantes e como pode-se verificar nas curvas de tensão-deformação (Figura 4.6.7 B e C) ambas as deformações ocorrem na mesma região, apesar da deformação a 390 MPa estar no início desta região, próxima a região de transição (enrijecimento por deformação), onde sofre influências maiores e a 625 MPa mais ao final.

Fazendo a mesma avaliação para deformações a 90 °C, o perfil de SAXS demonstrou para a amostra deformada a 156 MPa a orientação preferencial no sentido meridional (sentido transversal ao escoamento). A Figura 4.6.7 D indica que, para esta tensão final aplicada, o material deformado encontra-se na região de transição (enrijecimento por deformação). Para deformações a 390 MPa e 625 MPa o perfil é semelhante, da mesma forma as duas deformações encontram-se na mesma região. Este comportamento demonstra claramente que o material sofre mudanças significativas na região do enrijecimento por deformação, rearranjando as lamelas inicialmente no sentido transversal e posteriormente orientando-se no sentido do fluxo de escoamento, conforme apresentado anteriormente na Figura 4.6.3. Para o

sistema aqui apresentado, o modelo A da Figura 4.6.3 está relacionado ao comportamento antes da região de enrijecimento por deformação e o modelo B, após esta região.

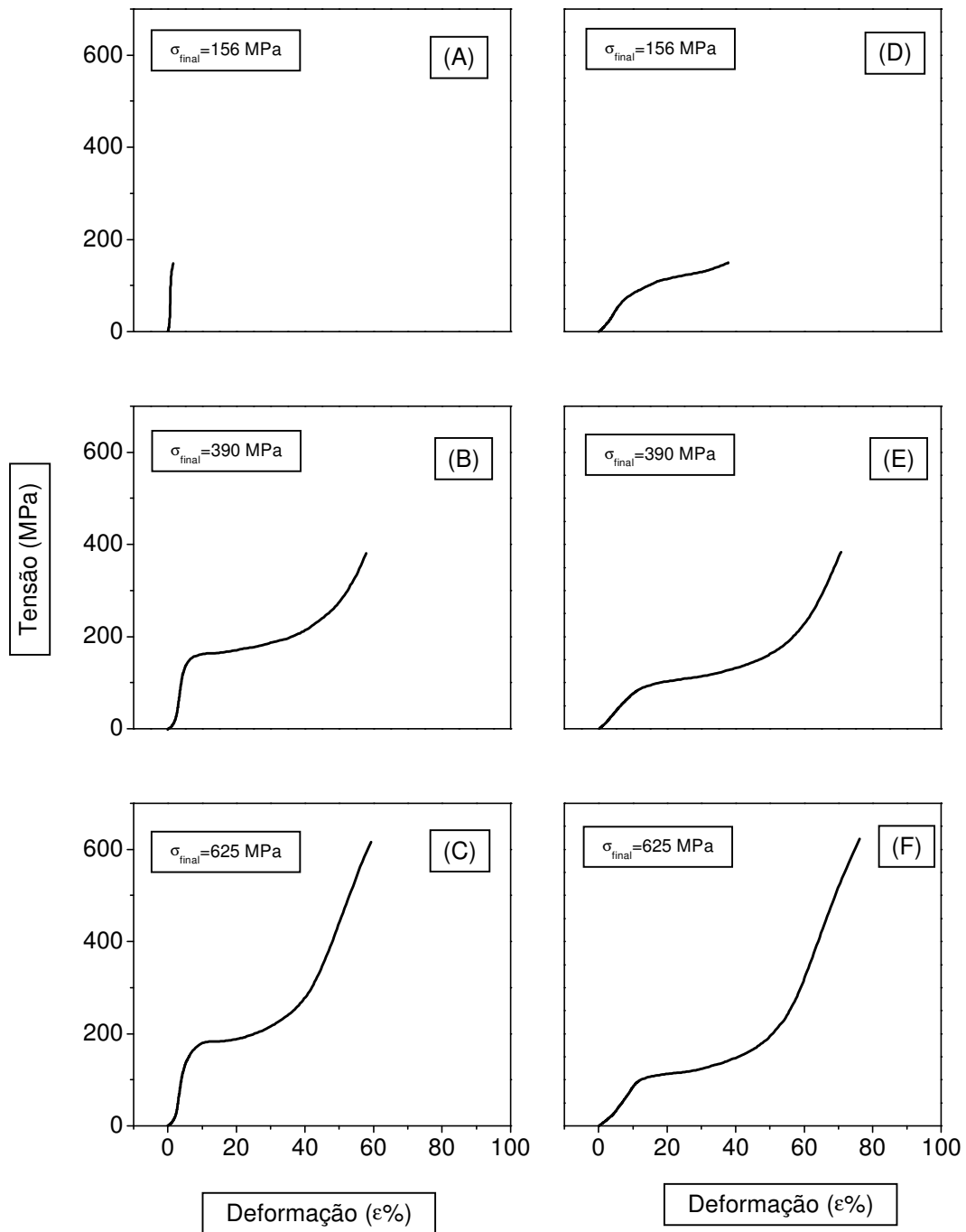


Figura 4.6.7: Curvas de tensão-deformação para CP de PET com tratamento térmico deformadas a diferentes tensões finais,  $T=25 \text{ }^{\circ}\text{C}$  (A= 156 MPa, B=390 MPa, C= 625 MPa),  $T=90 \text{ }^{\circ}\text{C}$  (D=156 MPa, E=390 MPa, F=625 MPa),  $\phi= 2,7 \text{ mm/min}$



Semelhante ao procedimento adotado para a Figura 4.6.1, também para o efeito de tensão final aplicada, efetuou-se o corte no sentido equatorial e no sentido meridional. Os resultados obtidos para o corte equatorial estão apresentados na Figura 4.6.8 e para o corte meridional, na Figura 4.6.9. Análise destes resultados demonstram que a tensão final aplicada afeta a estrutura morfológica do polímero. As deformações ocorridas em  $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , para o corte equatorial, mostram um deslocamento da intensidade de espalhamento máxima para valores de  $q$  maiores, com o aumento da tensão final aplicada, onde pode-se verificar a presença de dois centros espalhadores principais, um a valores de  $q$  menores e outro a  $q$  maiores, ambos com intensidades semelhantes, para deformação na tensão final de 625 MPa. Análise do corte meridional apresenta deslocamento da intensidade maior para valores de  $q$  menores. Este comportamento apresentado demonstra que as partículas aumentam o seu tamanho preferencialmente na direção de fluxo do escoamento com o aumento da tensão final aplicada.

Os resultados obtidos para deformações a  $T=90\text{ }^{\circ}\text{C}$  referente ao corte equatorial, apresentam deslocamento da intensidade máxima de espalhamento a valores de  $q$  menores enquanto que para o corte meridional o deslocamento é no sentido de valores de  $q$  maiores. O aumento da intensidade de espalhamento (densidade eletrônica) em valores de  $q$  menores, no sentido equatorial, e diminuição no sentido meridional, demonstra que as partículas aumentam seu tamanho no sentido do escoamento, diminuindo no sentido transversal.

Estes resultados podem ser melhor visualizados na análise dos valores referentes ao período longo lamelar  $L$  apresentados na Tabela 4.6.3 A e B.

Para CP deformadas a diferentes tensões finais, também foram calculados o período longo lamelar  $L$ . Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.6.3 para CP deformada em temperaturas de  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  para o corte equatorial(A) e para o corte meridional (B).

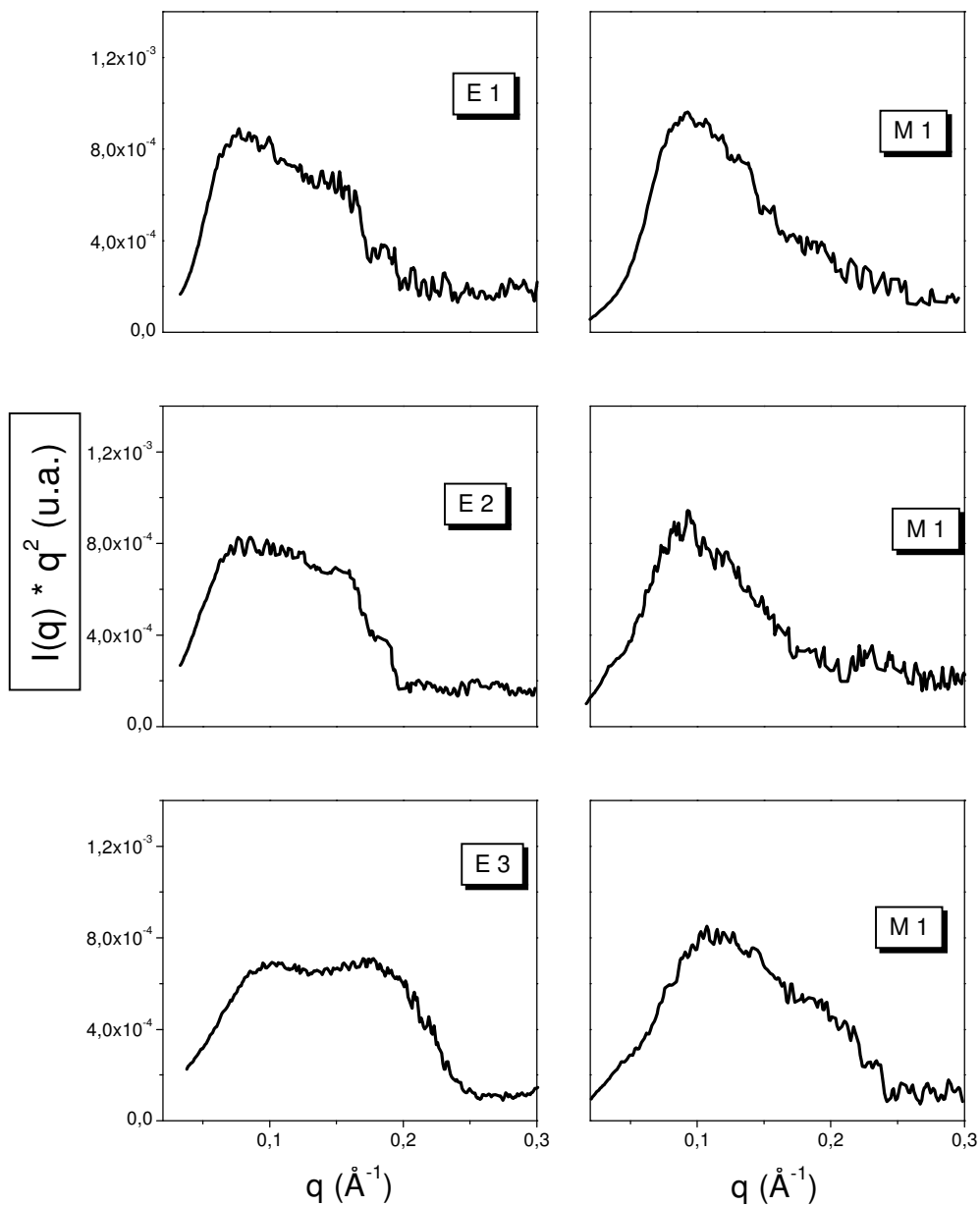


Figura 4.6. 8: Perfil das curvas de SAXS (corte equatorial (E) e meridional (M)), obtido para CP de PET com tratamento térmico, deformado a diferentes tensões finais,  $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$  (1=156 MPa, 2= 390 MPa, 3= 625 MPa),  $\phi= 2,7 \text{ mm/min}$

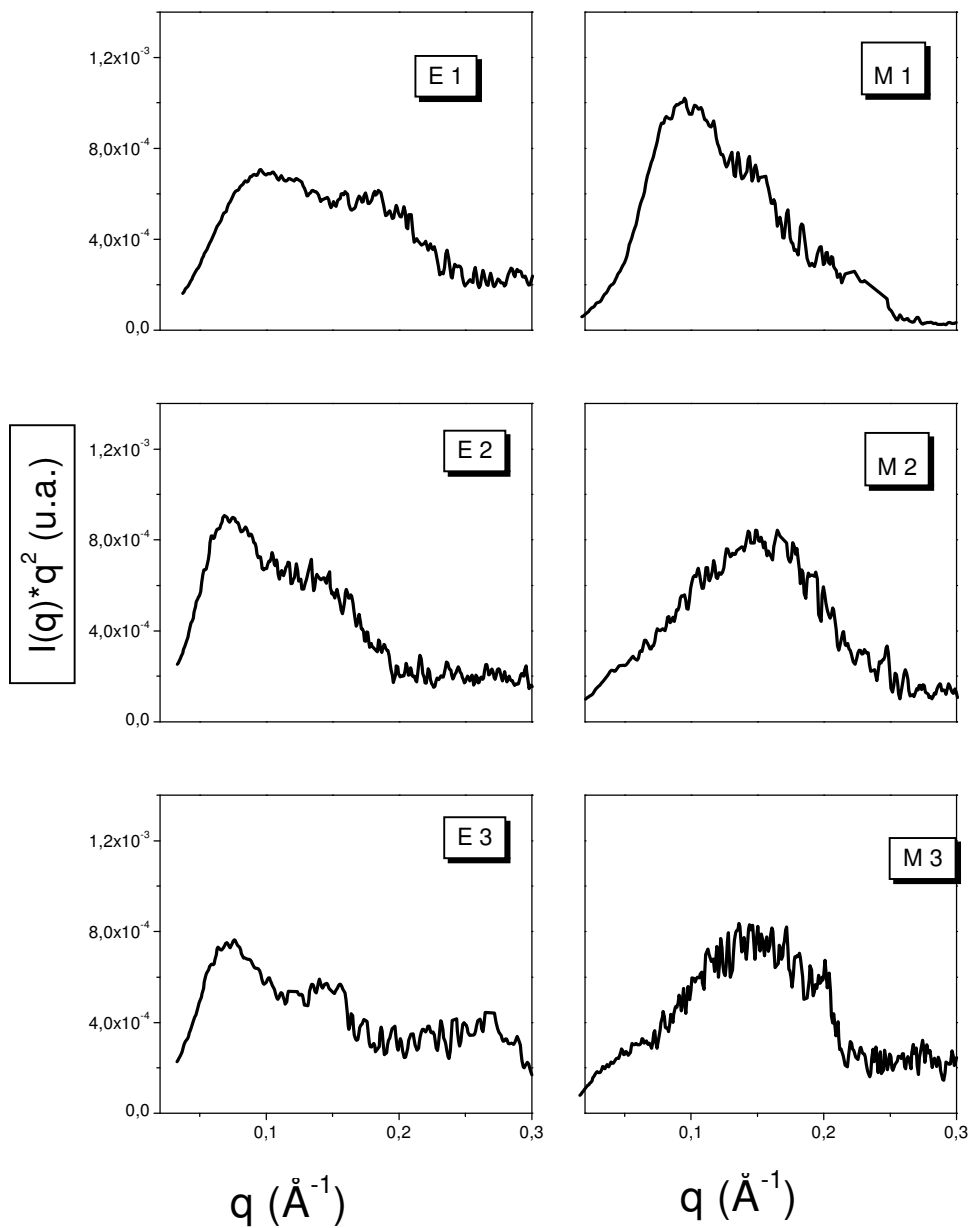


Figura 4.6. 9: Perfil das curvas de SAXS (corte equatorial (E) e meridional (M)), obtido para CP de PET com tratamento térmico, deformado a diferentes tensões finais,  $T=90 \text{ }^\circ\text{C}$  (1=156 MPa, 2= 390 MPa, 3= 625 MPa),  $\phi= 2,7 \text{ mm/min}$

Tabela 4.6.3: Valores de  $q_{m\acute{a}x}$  e período longo lamelar de CP de PET com tratamento térmico deformado a diferentes tensões finais em temperaturas de 25 °C e 90 °C

**A: corte equatorial**

| Temperatura de<br>deformação (°C) /<br>tensão final aplicada<br>(MPa) | $q_{m\acute{a}x}$<br>( $\text{\AA}^{-1}$ ) | L<br>( $\text{\AA}$ ) |
|---|--|-----------------------|
| 25 / 156  | 0,079450                                   | 79                    |
| 25 / 390  | 0,080891                                   | 78                    |
| 25 / 625  | 0,087710                                   | 72                    |
| 90 / 156  | 0,095689                                   | 66                    |
| 90 / 390  | 0,070546                                   | 89                    |
| 90 / 625  | 0,071983                                   | 87                    |

**B: corte meridional**

| Temperatura de<br>deformação (°C) /<br>tensão final aplicada<br>(MPa) | $q_{max}$<br>( $\text{\AA}^{-1}$ ) | L<br>( $\text{\AA}$ ) |
|---|------------------------------------|-----------------------|
| 25 / 156  | 0,09213                            | 68                    |
| 25 / 390  | 0,09089                            | 69                    |
| 25 / 625  | 0,07496                            | 84                    |
| 90 / 156  | 0,09225                            | 68                    |
| 90 / 390  | 0,16454                            | 38                    |
| 90 / 625  | 0,15556                            | 40                    |

Os resultados obtidos para deformações a 25 °C demonstram diminuição do tamanho do período longo L no sentido equatorial e aumento no sentido meridional. Em deformações a 90 °C observa-se aumento do período longo L no sentido equatorial e diminuição no sentido meridional. Os resultados apresentados demonstram claramente que o material ao ser deformado por compressão plana altera sua estrutura organizacional com o prosseguimento da tensão aplicada e com o efeito da temperatura de deformação.

Análise comportamental da invariante Q e da constante de Porod ( $K_p$ ) também foi avaliada para CP de PET deformados a diferentes tensões finais aplicadas. Resultados obtidos estão apresentados nas Figuras 4.6.10 (constante de Porod ( $K_p$ )) e 4.6.11 (Invariante Q) para deformação a 25 °C e 4.6.12 (constante de Porod ( $K_p$ )) e 4.6.13 (Invariante Q) para deformações a 90 °C. Os resultados obtidos demonstram claramente a diminuição dos valores de  $K_p$  e Q com o aumento da tensão final aplicada, tanto a 25 °C como 90 °C.

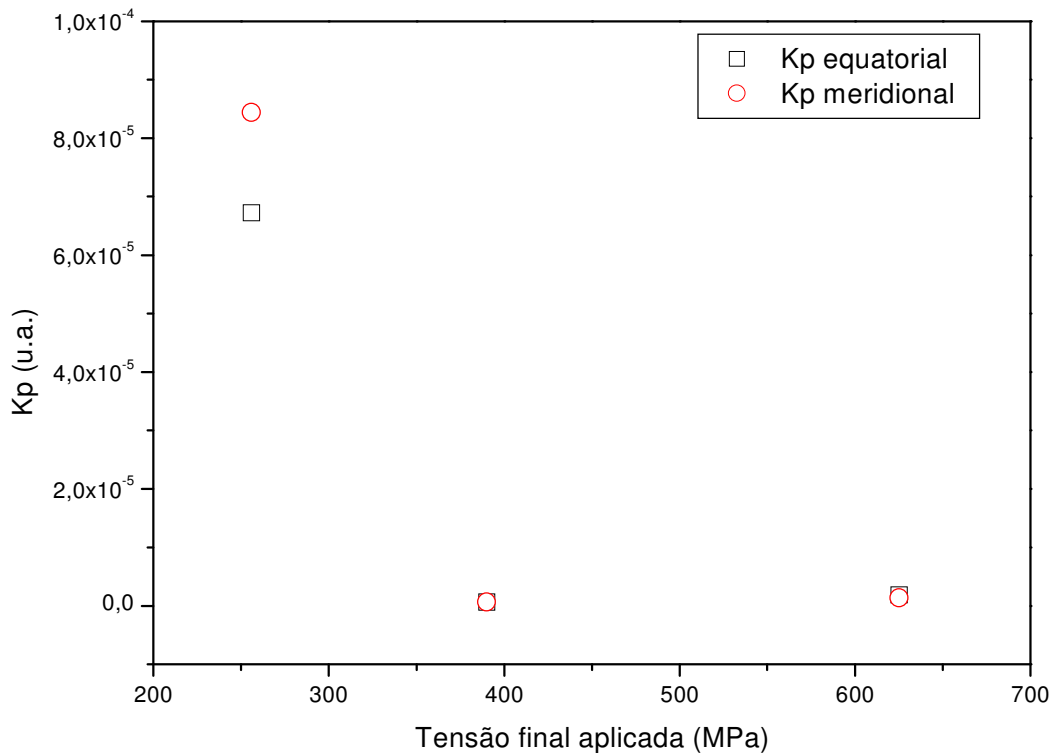


Figura 4.6. 10: Constante de Porod ( $K_p$ ) de CP de PET com tratamento térmico, deformado a diferentes tensões finais aplicada.  $\phi=2,7$  mm/min,  $T=25$  °C

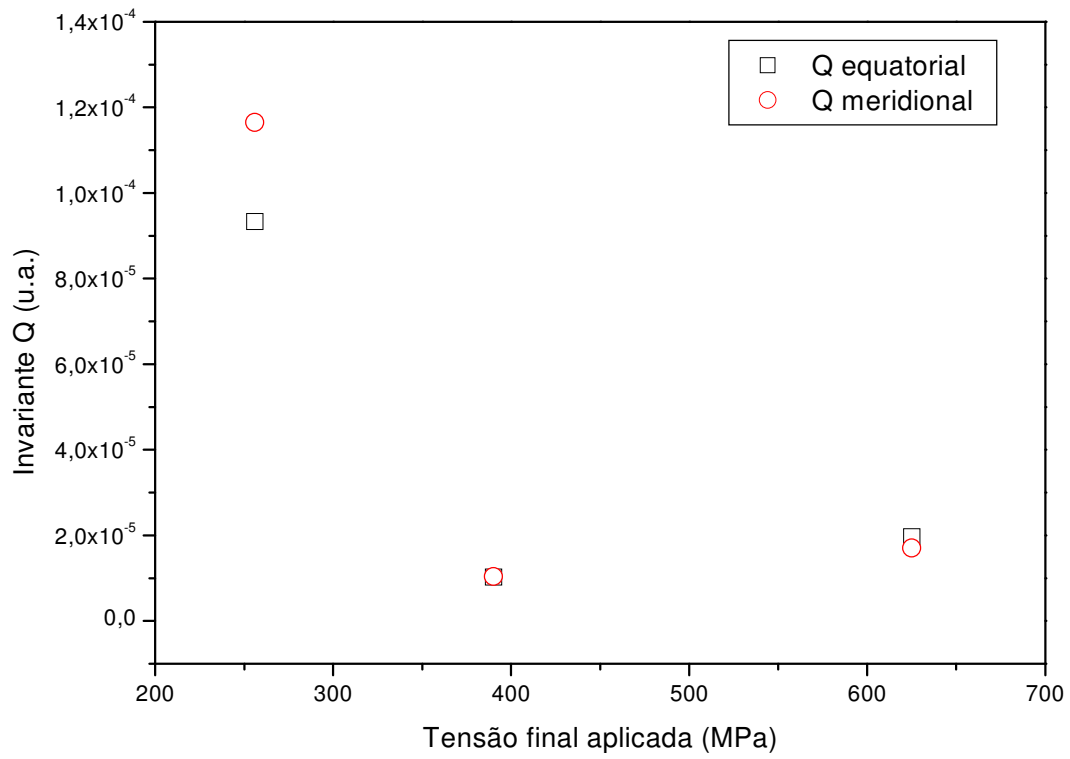


Figura 4.6.11: Invariante Q de CP de PET com tratamento térmico, deformado a diferentes tensões finais aplicada.  $\phi=2,7$  mm/min,  $T=25$  °C

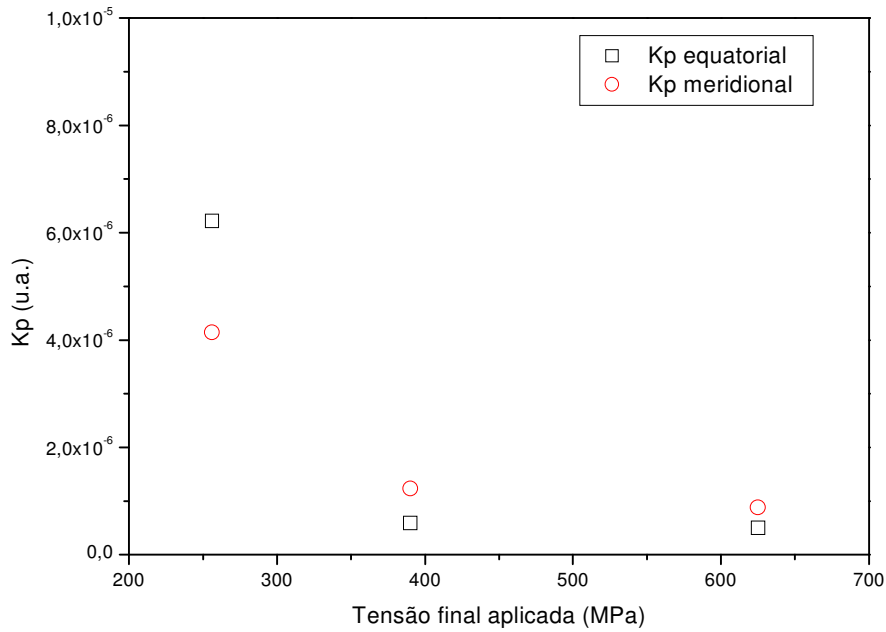


Figura 4.6.12: Constante de Porod ( $K_p$ ) de CP de PET com tratamento térmico, deformado a diferentes tensões finais aplicada.  $\phi=2,7$  mm/min,  $T=90$  °C

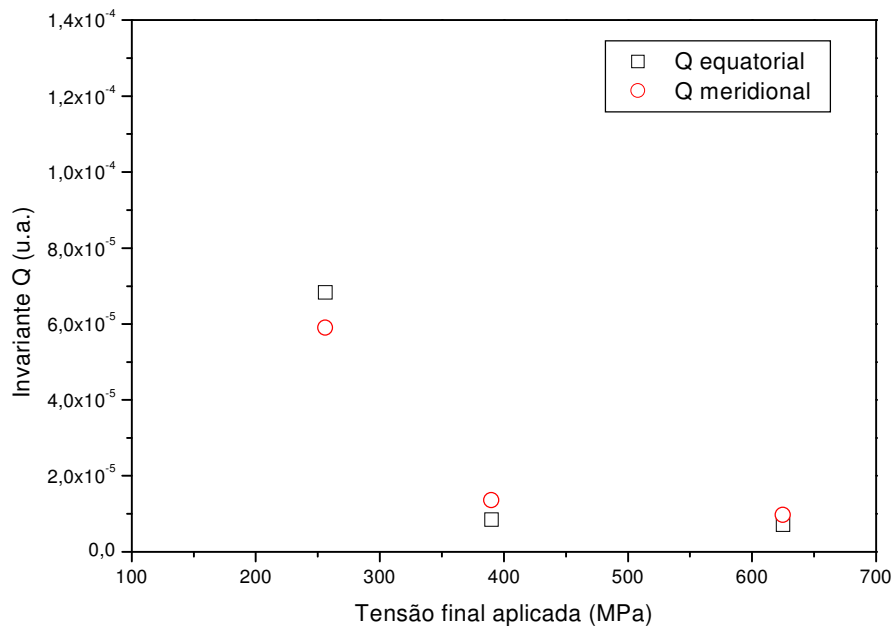


Figura 4.6.12: Invariante Q de CP de PET com tratamento térmico, deformado a diferentes tensões finais aplicada.  $\phi=2,7$  mm/min,  $T=90$  °C

## 4.7. AVALIAÇÃO DOS RESULTADOS DE CRISTALINIDADE DO PET OBTIDOS PELAS DIFERENTES TÉCNICAS

As alterações na estrutura semicristalina é de grande importância nas propriedades físicas e químicas exibidas por um material, sendo importante estabelecer-se o grau de cristalinidade dos polímeros. O grau de cristalinidade pode ser definido como o peso ou fração volumétrica da fase cristalina. Diversos métodos podem ser utilizados<sup>5</sup> para avaliar o grau de cristalinidade incluindo a densidade, calorimetria (DSC, DTA), espectroscopia (RMN, FTIR, Raman) e as técnicas de Raios-X a baixo e alto ângulo (SAXS e WAXS). Cada um destes métodos está baseado em uma característica física diferente e usam uma definição diferente de ordem cristalina. Deve-se salientar que medidas de grau de cristalinidade e espessura lamelar não fornecem valores de equilíbrio, com estas propriedades estando associadas com estados metaestáveis de um polímero semicristalino o qual são dependentes da história térmica do material. Fatores como esses explicam os diferentes valores obtidos usando os vários métodos apresentados na literatura<sup>162</sup>.

No nosso estudo, a cristalinidade foi avaliada por diferentes métodos: densidade, DSC, WAXD e WAXS. Todas estas técnicas apresentaram peculiaridades. Nas medidas de densidade, o teor cristalino das CP de PET foi obtido assumindo-se um sistema de duas fases (amorfo e cristalino), medidas em temperatura de 23 °C e valores tabelados de densidade para o material 100% amorfo e 100% cristalino. Alterações nestes valores ocasionam modificações nos valores da cristalinidade. Os resultados obtidos demonstraram aumento da cristalinidade com o aumento da temperatura de deformação, tanto para o material com tratamento térmico como o sem tratamento térmico. As medidas de DSC foram efetuadas utilizando-se taxa de aquecimento de 10 °C/min e massa de aproximadamente 3,0 mg. Estudos realizados por Samios e colaboradores<sup>12, 13</sup> em materiais semicristalinos deformados à temperatura ambiente verificaram que os mesmos apresentam propriedades físicas e mecânicas diferentes daquelas dos materiais em seus estados de equilíbrio termodinâmico intrínscico. Quando a amostra do polímero deformado é levada até a sua fusão a uma taxa de aquecimento relativamente baixa, o processo de aquecimento promove relaxamento e recuperação parcial das estruturas, fazendo com que estas evoluam para um outro estado termodinâmico e também morfologicamente diferente ao estado anterior ao aquecimento. Em outras palavras, o processo de aquecimento “apaga” parcialmente a história termodinâmica prévia do material por um lento processo de recristalização, fazendo com que o valor da variação de entalpia de



fusão calculada, e conseqüentemente de cristalinidade, não corresponda à cristalinidade verdadeira do material submetido a grandes deformações. Também demonstraram que a taxa de aquecimento influencia no valor da variação de entalpia de fusão. Neste estudo, os resultados obtidos para a cristalinidade utilizando a técnica de DSC, apresentou aumento da cristalinidade com aumento da temperatura de deformação tanto para o material sem tratamento térmico quanto o material com tratamento térmico deformado em temperaturas acima da T<sub>g</sub>. Estes resultados apresentam comportamento similar ao observado por medidas de densidade. Porém, o material com tratamento térmico apresentou leve diminuição da cristalinidade para deformações abaixo da T<sub>g</sub>, possivelmente causado pelos efeitos observados por Samios e colaboradores<sup>13</sup>.

A cristalinidade aparente observada através das técnicas de WAXD e WAXS apresentaram comportamento semelhante entre elas, somente divergindo quanto ao valor numérico. Em relação as outras técnicas, os resultados obtidos somente divergiram no comportamento apresentado para deformações em temperaturas abaixo da T<sub>g</sub>, demonstrando claramente que acima da T<sub>g</sub>, o aumento da temperatura de deformação provoca elevação da cristalinidade do PET. Como discutido anteriormente, medidas de cristalinidade por WAXD/WAXS são aparentes e sofrem influência da região delimitada para o halo amorfo e dos planos observados pelo detector.

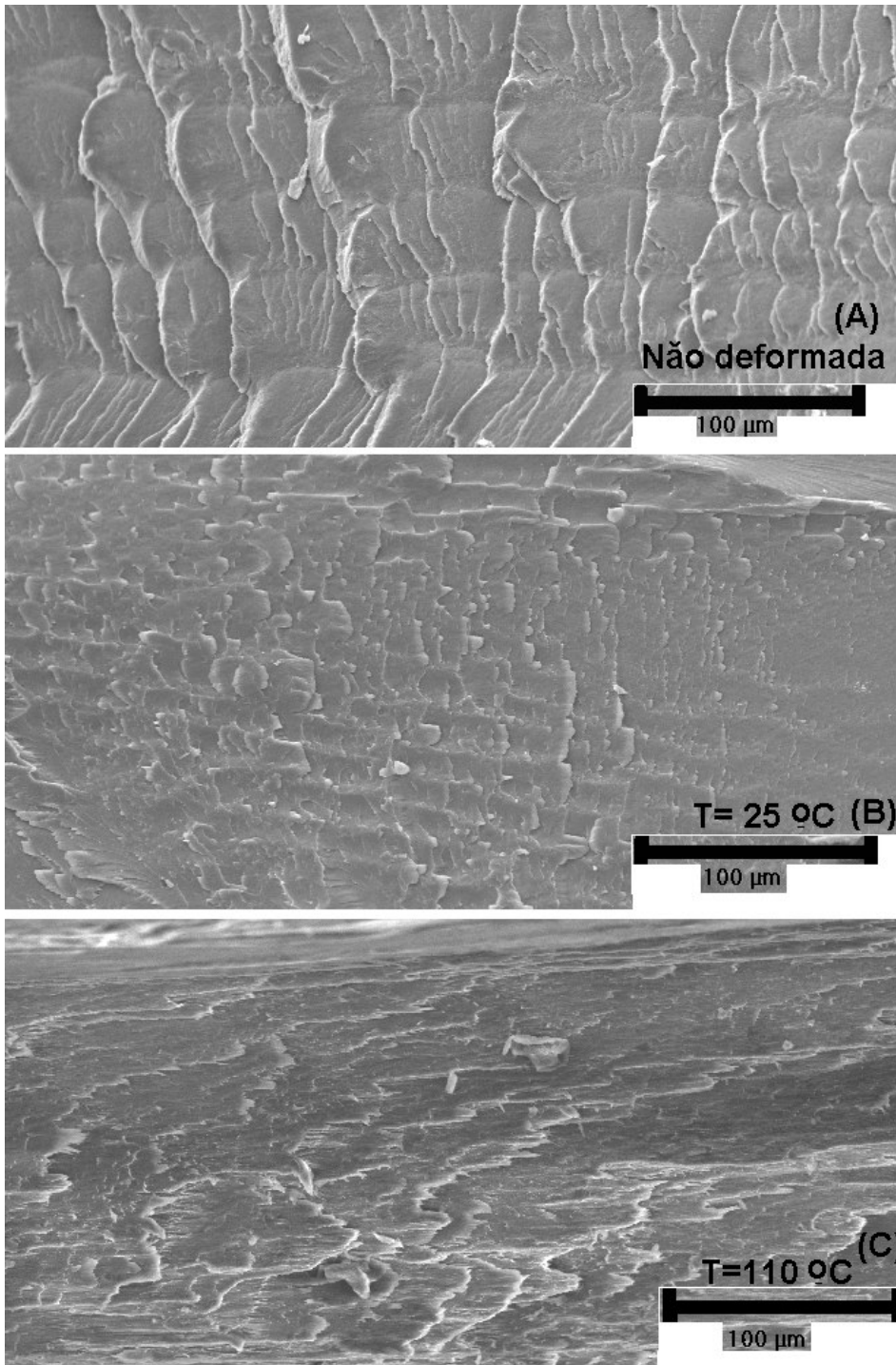
#### **4.8. AVALIAÇÃO DA MORFOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE FRATURA DO PET ATRAVÉS DA MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)**

A morfologia de superfície de fratura de CP de PET foi estudada a partir da técnica de MEV, com fratura criogênica. Foram obtidas micrografias de superfície de fratura para CP de PET com tratamento térmico e sem tratamento térmico, não – deformado e deformado em temperatura de 25 °C e 110 °C. A taxa de deformação foi de 0,3 mm/min e tensão final aplicada de 625 MPa. A escala de análise das micrografias foi de 100 µm. As fraturas foram efetuadas no sentido X (sentido do fluxo do escoamento).

Resultados obtidos para o material com tratamento térmico são apresentados na Figura 4.8.1 para o material não –deformado (A), deformado a T = 25 °C (B) e deformado a T=110 °C (C). Para o material com tratamento térmico e não deformado (Figura 4.8.1 A)

observa-se a existência de camadas orientadas na direção transversal à direção de fluxo, não sendo observada presença de materiais fibrilares. Na deformação a 25 °C verifica-se a diminuição da orientação transversal das camadas e início de orientação na direção de fluxo acentuando-se na temperatura de 110 °C. Nesta temperatura observa-se que o material adquiriu característica de estrutura fibrilar.

Os resultados obtidos para o PET sem tratamento térmico são apresentados na Figura 4.8.2 para o material não-deformado (A), deformado a  $T = 25\text{ °C}$  (B) e deformado a  $T=110\text{ °C}$  (C). Para o material sem tratamento térmico e não-deformado (Figura 4.8.2 A) observa-se a existência de camadas finas orientadas na direção transversal à direção de fluxo. Não verifica-se a presença de estrutura esferulítica ou fibrilar. Na deformação a 25 °C, observa-se que o material começa a orientar sua estrutura na direção do fluxo, apresentando formação típica de estrutura fibrilar. A micrografia de fratura de superfície apresentada para amostra deformada a 110 °C demonstra que o material ampliou esta característica. Os resultados obtidos através da análise de micrografias por MEV apresentam comportamento semelhante para o material com tratamento térmico e sem tratamento térmico, quando submetido a deformação por compressão plana, principalmente em temperatura acima da  $T_g$ . A presença de estrutura fibrilar orientada na direção do fluxo de escoamento está condizente com os resultados obtidos por SAXS, onde verifica-se aumento do período longo lamelar no sentido de escoamento e também pelas outras técnicas que demonstram aumento da cristalinidade com aumento da temperatura de deformação.



↓  
DC

Figura 4.8. 1: Micrografias de MEV obtidas por fratura criogênica para CP de PET com tratamento térmico, não-deformada (A), deformada a  $T=25\text{ °C}$  (B) e  $T=110\text{ °C}$  (C).  $\phi=0,3$  mm/min e  $\sigma_f=625$  MPa

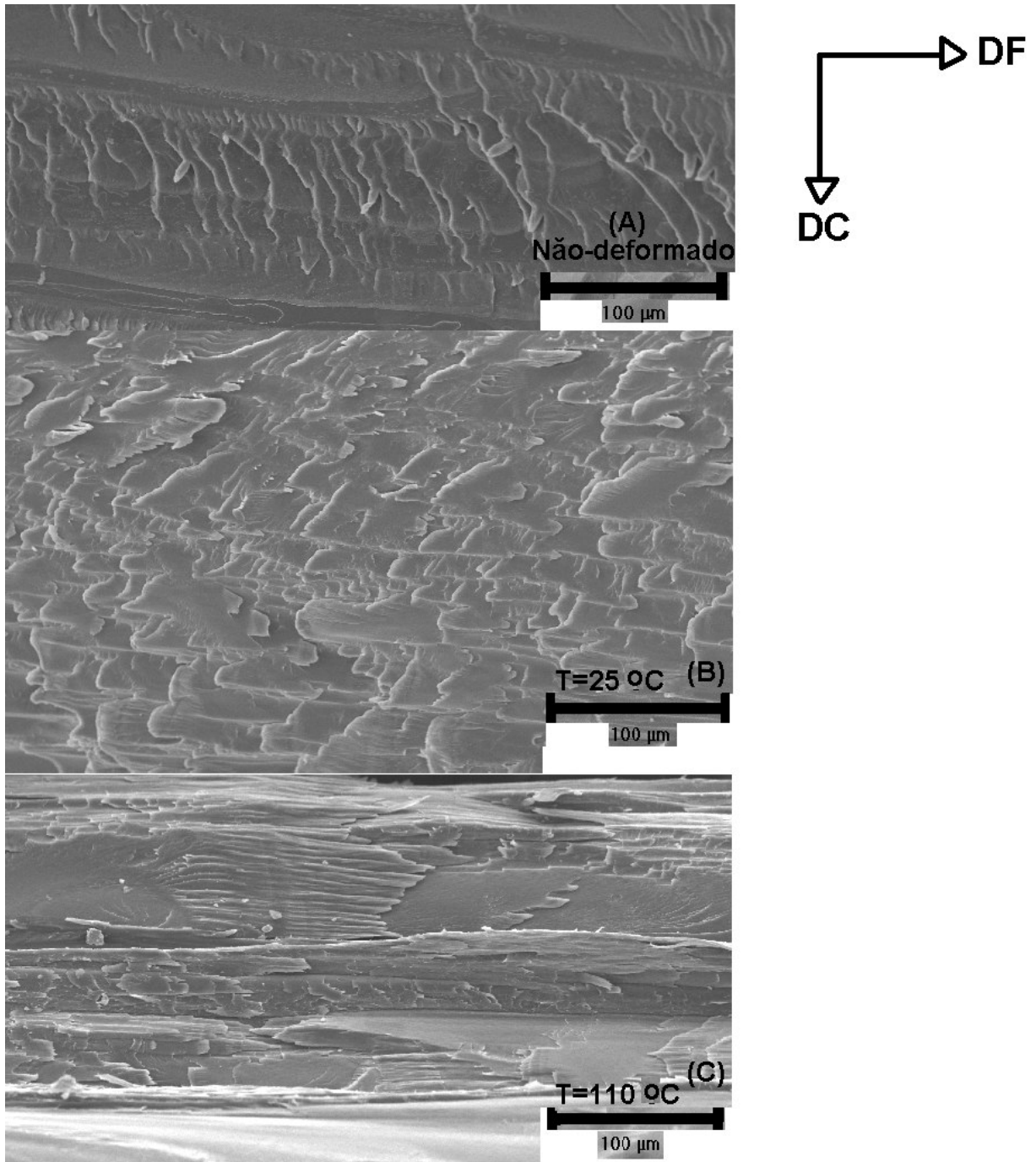


Figura 4.8. 2: Micrografias de MEV obtidas por fratura criogênica para CP de PET sem tratamento térmico, não-deformada (A), deformada a  $T=25\text{ °C}$  (B) e  $T=110\text{ °C}$  (C).  $\phi=0,3\text{ mm/min}$  e  $\sigma_f=625\text{ MPa}$

## **4.9 CONSIDERAÇÕES FINAIS**

O estudo da deformação por compressão plana de PET realizado neste trabalho utilizou um sistema de deformação capaz de acompanhar o comportamento tensão-deformação em diferentes condições como temperatura de deformação, taxa de deformação e tensão final aplicada. Observou-se que o PET é suscetível a transformações impostas pela carga aplicada bem como as condições de deformação. A utilização de um sistema de deformação tipo molde em canal demonstrou a possibilidade de obter-se materiais com orientação e cristalinidade, os quais permitem diferentes aplicações dependentes das características de uso. A utilização de diferentes técnicas de análise permitiu desvendar as diferentes transformações que o material sofre durante a deformação e em diferentes níveis escalares. Esta influência está relacionada as diferentes condições de aplicação da deformação.

## 5. CONCLUSÕES

Dentro do estudo apresentado sobre a deformação por compressão plana do poli(tereftalato de etileno) (PET), os resultados obtidos permitiram chegar as seguintes conclusões:

A) Com relação ao comportamento tensão – deformação:

1. O equipamento “Amplificador de Forças” demonstrou ser adequado, permitindo o estudo do comportamento tensão-deformação em diferentes níveis de deformação, temperaturas de deformação, taxa de deformação e tensão final aplicada.
2. As curvas de tensão-deformação dos CP com tratamento térmico e sem tratamento térmico demonstram grandes diferenças em todas as regiões, tendo como princípio que a resistência à deformação dos CP com tratamento térmico é sempre superior a dos sem tratamento térmico.
3. Os resultados das curvas de tensão – deformação permitiram a obtenção da temperatura de deformação zero para a tensão zero ( $T_{\sigma \rightarrow 0, \epsilon \rightarrow 0}$ ) a qual constitui parâmetro importante para a moldagem do material.
4. A aplicação da teoria da superposição envolvendo temperatura de deformação, tensão e deformação foi possível, demonstrando a existência de uma região de transição, que poderá estar relacionada com a temperatura de transição vítrea.

B) Com relação às características morfológicas:

1. Todas as técnicas de análise utilizadas demonstram claramente que na região acima da  $T_g$ , o aumento da temperatura de deformação ocasiona o aumento da cristalinidade, bem como a orientação preferencial das lamelas em direção ao fluxo de escoamento, com elevação do período longo lamelar nesta direção.
2. Deformações ocorridas em temperaturas abaixo da  $T_g$  tendem a diminuir a cristalinidade dos materiais.
3. A Microscopia Eletrônica de varredura indica que as deformações ocorridas em temperaturas acima da  $T_g$  transformam a estrutura final do material em fibrilar.
4. A análise dos resultados de SAXS para CP deformados a diferentes tensões finais demonstrou que o material deformado sofre modificações orientacionais ao passar pelas regiões de transição (*ponto de escoamento e enrijecimento por deformação*).

## 6. TRABALHOS FUTUROS

Este estudo possibilita a elaboração de trabalhos futuros aplicados ao sistema de deformação:

1. Estudo das modificações apresentadas pelo PET submetido a diferentes condições de deformação em regiões específicas como ponto de escoamento e a região de enrijecimento por deformação, acompanhado por técnicas como SAXS / WAXS nos diferentes planos da amostra.
2. Desenvolvimento de modelo teórico capaz de explicar o comportamento observado nestas regiões.
3. Utilização do sistema de deformação em materiais aplicáveis ao uso diário, como fichas, bandejas, etc.
4. Utilização do sistema em outros materiais, como blendas e borrachas.
5. Aplicação de deformações no PET nas temperaturas observadas para tensão-deformação zero e análise das mudanças apresentadas pelo materiais utilizando as diferentes técnicas como DSC, WAXS, SAXS.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Oda, D.C., Rutledge, G.C., *Polymer* **1999**, 40, 4635.
2. Oda, D.C., Rutledge, G.C., *Polymer* **1999**, 40, 4647.
3. Torres, N., Robin, J.J., Boutevin, B., *Eur. Polym. J.* **2000**, 36, 2075.
4. Giannotta, G., Pò, R., Cardi, N., Tampellini, E., Occhiello, E., Garbassi, F., Nicolais, L., *Polym. Eng. Sci.* **1994**, 34 (15), 1219.
5. Sperling, L.H., *Introduction to Physical Polymer Science*, 2<sup>a</sup> ed., Nova Iorque, John Wiley & Sons, cap.5 e 6, **1992**.
6. Schultz, J, *Polymer Material Science*, Nova Jersey, Prentice Hall, cap.3, **1974**.
7. Fu, Y., Annis, B., Boller, A., Jin, Y, Winderlich, B., *J.Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1994**, 32, 2289.
8. Jakeways, R., Klein, J.L., Ward, I.M., *Polymer*, 37(16), 3716 (1996).
9. Machado, G., *Estudo da morfologia e cristalinidade em polipropileno isotático submetido a deformação uniaxial em temperatura ambiente*, Tese, Instituto de Química/UFRGS, **2002**.
10. Tokumoto, S., *Deformação Plástica do Polipropileno Isotático: Aspectos do Mecanismo, Propriedades e Morfologia*, Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais, UFRGS, **2003**.
11. Lima, M.F.S., Villeti, M. , Samios, D., *J. Polym. Eng.* **1997**, 17 (1), 75.
12. Lima, M.F.S., Vasconcellos, M.A.Z., Samios, D., *J. Polym. Sci: Part B: Polym. Phys.* **2002**, 40, 896.
13. Lima, M.F.S., *Estudo do Comportamento Termodinâmico de Materiais Poliméricos com Características de Memória em Estado de Não-Equilíbrio Termodinâmico*, Dissertação de Mestrado, Curso de Pós-Graduação em Química, UFRGS, Porto Alegre, **1992**
14. Villeti, M.A., *Estudo do Comportamento de Memória de Materiais Poliméricos em Estado de Não-Equilíbrio Termodinâmico*, Dissertação de Mestrado, Curso de Pós-Graduação em Química, UFRGS, Porto Alegre, **1993**.
15. Garcia, I.T.S., *Estudo Experimental de Processos Termodinâmicos Irreversíveis em Polímeros Semicristalinos Deformados*, Dissertação de Mestrado, Curso de Pós-Graduação em Química, UFRGS, Porto Alegre, **1995**.
16. Garcia, I.T.S., Samios, D., *Polymer* **1998**, 39 (12), 2563.
17. Gorni, A.A., editor técnico, *Revista Plástico Industrial*, [http://www.gorni.eng.br/hist\\_pol.html](http://www.gorni.eng.br/hist_pol.html), disponível online em **24/03/2004**.



- 
18. Gorni, A.A., *Plástico Industrial junho/2000*, 48.
  19. [www.eastmann.com](http://www.eastmann.com). (disponível online em 05/06/2002)
  20. US Patent número: 6.060.140 – (disponível online em 09/05/2000)
  21. Daubeny, R.P., Bunn, C.W., Brown, C.J., *Proc. R. Soc. Londom* **1954**, A226, 531.
  22. Brandrup, J. & Immergut, E.H., *Polymer Handbook*, 2<sup>a</sup> ed. Nova Iorque, John Wiley & Sons, **1975**.
  23. Llana, P.G., Boyce, M.C., *Polymer* **1999**, 40, 6729.
  24. Bicerano J., *Prediction of Polymers Proprieties*, 2<sup>a</sup> ed. Revised and Expanded, Marcel Dekker, Inc., New York **1996**.
  25. van Melick, H.G.H., Govaert, L.E., Meijer, H.E., *Polymer* **2003**, 44, 2493.
  26. Bauwens, J.C., *J. Mater. Sci* **1978**, 13 (7), 1443
  27. Govaert, L.E., Timmermans, P.H.M., Brekelmans, W.A.M., *J. Engng Mater. Technol.* **2000**, 122 (2), 177.
  28. Govaert, L.E., van Melick, H.G.H., Meijer, H.E.H., *Polymer* **2001**, 42 (3), 1271
  29. Haward, R.N., *Macromolecules* **1993**, 26, 5860.
  30. Harward, R.N., Thackray, G., *Proc. R. Soc. London. Ser. A* **1967**, 302 (1471), 453.
  31. Boyce, M.C., Parks, D.M., Argom, A.S., *Mech. Mater.* **1988.**, 7(1), 15.
  32. Boyce, M.C., Arruda, E.M., *Polym. Eng. Sci.* **1990**, 30 (20), 1288.
  33. Arruda, E.M., Boyce, M.C., *J. Mech. Phys. Solids* **1993**, 41 (2), 389.
  34. Wu, P.D., van der Giessen, E., *J. Mech. Phys. Solids* **1993**, 41 (3), 427.
  35. Haward, R.N., *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **1995.**, 33 (10), 1481.
  36. Haward, R.N., *Macromolecules* **1993**, 26 (22), 5860.
  37. Gurevich, G., Kobeko, P., *Rubb. Chem. Technol.* **1940**, 13, 904
  38. Haward, R.N., *Trans. Faraday Soc.* **1942**, 38, 394.
  39. Haward, R.N., Murphy, B.M., White, E.F.T., *J. Polym. Sci. Part A-2* **1971**, 9(5), 801.
  40. Prentice, P. *Polymer* **1983**, 24 (3), 344.
  41. Evans, K.E., *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1987**, 25 (2), 353.
  42. McLeish, T.C.B., Plummer, C.J.G., Donald, A. M., *Polymer* **1989**, 30 (9), 1651.
  43. Tervoort, T.A., Klompen, E.T.J., Govaert, L.E., *J. Rheol.* **1996**, 40(5), 779.
  44. Galeski, A. , *Prog. Polym. Sci.* **2003**, 28, 1643.
  45. Taraiya, A.K., Nugent, M., Sweeney, J., Coates, P.D., Ward, I.M., *Plast. Rub. Comp.* **2000**, 29, 46.

- 
46. Mohanraj, J., Chapleau, N., Ajji, A., Duckett, R.A., Ward, I.M., *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, 88, 1336.
  47. Taraiya, A.K., Mirza, M.S., Mohanraj, J., Barton, D.C., Ward, I.M., *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, 88, 1268.
  48. Morawiec, J. Bartczak, Z., Kazmierczak, T., Galeski, A., *Mat. Sci. Eng.* **2001**, A317, 21.
  49. Bartczak, Z., Galeski, A., Argon, A.S., Cohen, R.E., *Polymer* **1996**, 37, 2113.
  50. Galeski, A., *Prog. Polym. Sci.* **2003**, 28, 1643.
  51. Argon, A.S., Cohen, R.E., *Adv. Polym. Sci.* **1990**, 91-91, 301.
  52. Bucknall C.B., *Adv. Polym. Sci.* **1978**, 27, 121.
  53. Kramer, E.J., *Adv. Polym. Sci.* **1978**, 91-91, 1.
  54. Olf, H.G., Peterlin A., *J. Colloid Interface Sci.* **1974**, 47, 628.
  55. Horst, J.J., Spoomaker, J.L., *Polym. Engng. Sci.* **1996**, 36, 2718.
  56. Ferry, J.D., *Viscoelastic Properties of Polymers*, 2<sup>a</sup> ed. Nova Iorque, Wiley, **1970**.
  57. Galeski, A. *e-polymers* **1990**, 026, 1.
  58. Piorkowska, E., Argon, A.S., Cohen, R.E., *Macromolecules* **1990**, 23, 3838.
  59. Capaccio, G., Ward, I.M., *Polym. Eng. Sci.* **1975**, 15, 219.
  60. Capaccio, G., Crompton, T.A., Ward, I.M., *J. Polym. Phys., Polym. Ed.* **1976**, 14, 1642.
  61. Capaccio, G., Crompton, T.A., Ward, I.M., *J. Polym. Phys., Polym. Ed.* **1980**, 18, 301.
  62. Bond, E.B., Spruiell, J.E., *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, 82, 3237.
  63. Suh, J., Spruiell, J.E., Schwartz, S.A., *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, 88, 2598.
  64. Keller, A., *Rep. Prog. Phys.* **1968**, 31, 623.
  65. Peterlin, A., *J. Mat. Sci* **1971**, 6, 490.
  66. Kelly A., Groves, G.W., *Crystallography of Crystals Deffects*, London, UK: Longman; **1970**, p.1.
  67. Cottrell, A.H., *Dislocation and plastic flow in crystals*; Lodon; Oxford University Press; **1953**, Capítulo 3.
  68. Bowden, P.B., Young, R.J., *Nature* **1971**, 229, 23.
  69. Bartczak, Z., Argon, A.S., Cohen, R.E., *Macromolecules* **1992**, 25, 5036.
  70. Bowden, P.B, Young, R.J., *J. Mater. Sci* **1974**, 9, 2034.
  71. Ward, I.M., Hadley, D.W., *An Introduction to the Mechanical Properties of Solid Polymers*, New York; Wiley; **1993**, p.232.
  72. Shinozaki, D., Groves, D.W., *J. Mater. Sci.* **1973**, 8, 71.
  73. Caddell, R.M., Raghava, R.S., Atkins, A.G. *J. Mater. Sci.* **1973**, 8, 1641.

- 
74. Bellaire, A., Argon, A.S., Cohen, R.E., *Polymer* **1993**, 34, 1393.
75. Young, R.J., Bowden, P.B., *Philos. Mag.* **1974**, 29, 1061.
76. Alexander, L.E., *X-Ray Diffraction Methods in Polymer Science*, Jonh Wiley & Sons Inc., New York, **1969**
- 77 Basset, D.C., *Principles of Polymer Morphology*, Cambridge University Press, London, **1981**.
- 78 Odian, G., *Principles of Polimerization*, 3<sup>a</sup> ed. New York, **1991**.
79. Lieberman, R., Barbe, P.C., *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Jonh Wiley, 2<sup>a</sup> ed., **1988**, Vol. 02.
80. Callister Jr., W.D., *Materials Science and Engineering – An Introduction*, . 3<sup>a</sup> ed., Nova Iorque, John Wiley,. **1984**.
81. Roberts, R.C., *Polymer* **1969**, 10, 113.
82. Mark, H.F. et al., *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2<sup>a</sup> ed, John Wiley & Sons, Inc., New York, **1989**, vol.2.
83. Brown, M., *Introduction to Thermal Analysis*, Chapman and Hall, **1988**.
84. Haines, P.J., *Thermal Methods of Analysis, Principles, Applications and Problems*, Blackie Academic & Professional , Glasgow, **1995**, p.63.
85. Brown, M.E., *Introduction to Thermal Analysis*, 1<sup>a</sup> ed., London,: Chapman and Hall, **1988**
86. Perkin – Elmer, *Manual, Applications*, Norwalk: Connecticut, **1986**, Cap. 6
87. Billmeyer, F.W., *J. Appl. Phys* **1957**. 28, 1114.
88. Dole, M. , *J. Chem. Phys* **1962**. 20, 781.
89. Bodor, G., *Structural Investigations of Polymers*, Ellis Horwood Series in Polymer Science and Technology, **1991**.
90. Wunderlich, B., *Macromolecular Physics: Crystal Melting*, Academic Press, New York, **1980**. vol. 3
91. Cullity, B.D., *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company: USA **1959**, 2<sup>a</sup> ed.
92. Field, J.E., *J. Appl. Phys.* **1941**, 12, 23
93. Alezander, L.E., Ohlberg, S., Taylor, G.R., *J.Appl. Phys.* **1955**, 26, 1068.
94. Kakudo, M., Ullman, R., *J. Polym. Sci.* **1960**, 45, 91.
95. Townsend, R.P., *Nucl. Intrum. Method. Phys. Res.* **1995**, B97, 499.
96. Ryan, A.J., Bras, W., Mant, G.R., Derbyshire, G.E., *Polymer* **1994**, 35(21), 4537

- 
97. Fairclough, J.P.A., Hamley, I.W., Terrill, N.J., *Radiation Physics and Chemistry* **1999**, 56, 159.
98. Bras, W., Ryan, A.J., *Adv. Colloid. Interf. Sci.* **1998**, 75, 1.
99. Mahendrasingam, A., Fuller, W., Forsyth, V.T., Oldman, R.J., Mackerron, D., Blundell, D.J., *Rev. Sci.Instr.* **1992**, 63(1), 1087.
100. Blundell, D.J., Mackerron, D.H., Fuller, W., Mahendrasingam, A., Martin, C., Oldman, R.J., Rule, R.J., Riekel, C., *Polymer* **1996**, 37(15), 3303.
101. Imai, M., Mori, K., Mizukami, T., Kaji, K., Kanaya, T., *Polymer* **1992**, 33, 4451
102. Imai, M., Kaji, K., Kanaya, T., *Macromolecules* **1994**, 27, 7103.
103. Imai, M., Kaji, K., Kanaya, T., Sakai, Y., *Phys. Rev. B* **1995**, 52, 12696.
104. Lee, C.H., Saito, H., Inoue, T., Nojima, S. *Macromolecules* **1996**, 29, 7034.
105. Tashiro, K., Sasaki, S., *Prog. Polym. Sci.* **2003**, 28, 451.
106. Geil, P.H., *Ind. Eng. Chem, Prod. Res. Div.* **1975**, 14, 59.
107. Hsiao, B.S., Wang, Z., Yeh, F., Gao, Y., Sheth, K.C., *Polymer* **1999**, 40, 3515.
108. Mulato, M. Torriani, I.L., Chambouleyron, N., *Braz. J. Phys.* **1994**, 24 (1), 420.
109. Craievich, A.F., *Materials Research* **2002**, 5 (1), 1.
110. Glatter, O., Kratky, O., *Small Angle X-Ray Scattering*, Editors, Academic Press, New York, **1982**.
111. Feigin, L.A. Svergum, D.I., *Structure Analysis by Small-Angle X-Ray and Neutron Scattering*, Plenum Press, New York, **1987**.
112. Porod, G., *Small Angle Scattering*, H. Brumberger editor, **1965**.
113. Wang, Y.D., Cakmak, M. *Polymer* **2001**, 42, 4233.
114. Zipper, P., Janosi, A., Wrentschur, E., *Journal de Physique IV* **1993**, 3.
115. Wang, Z., Phillips, R.A., Hsiao, B.S., *J. Poly., Sci: Part B: Polym. Phys.* **2000**, 38, 2580.
116. Hsiao, B.S., Wang, Z., Yeh, F., Gao, Y., Sheth, K.C., *Polymer* **1999**, 40, 3515.
117. Carter, B., Willians, C., David, B.; *Transmission Electron Microscopy*, Specimen Preparation, Plenum Press – **1996**, cap.10.
118. Tokumoto, S., Samios, D., Bragança, A.L.D.; “Amplificador de Força” Depósito de patente MU7903031-9, **1999**.
119. Tokumoto, S., *Deformação plástica de polipropileno isotático: aspectos do mecanismo, propriedades e morfologia*, Tese de doutorado, Curso de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais, UFRGS, Porto Alegre **2003**.
120. Fujiyama, M., Wakino, T., Kawasaki, Y., *J. Appl. Polym. Sci.* **1988**, 35, 29.

- 
121. Wenig, W., Herzog, F., *J. Appl. Polym. Sci.* **1993**, 50, 2163.
122. Galeski, A., Argon, A.S., Cohen, R.E., *Macromolecules* **1991**, 24, 3953.
123. Catálogo INSTRON Corporation, Series 4400, Materials Testing Systems, **1993**.
124. Salem, D.R., *Polymer* **1992**, 33 (15), 3182
125. Xia, Z.Y., Sue, H.J., Rieker, T.P., *Macromolecules* **2000**, 33, 8746.
126. Wunderlich, Bernhard. *Macromolecular physics*. New York: Academic Press, **1976** Vol. 2.
127. Craievich, A.F., *Mat. Res.* **2002**, 5(1), 1.
128. [www.scioncorp.com](http://www.scioncorp.com), acessível em 10/008/2004.
129. Pinto, L.C.M., *Quanticov – Um analisador microestrutural para o ambiente Windows*, Tese de doutorado, São Paulo, **1996**.
130. Carter, B., Willians, C., David, B.; *Transmission Electron Microscopy*, Specimen Preparation, Plenum Press, **1996**, cap.10.
131. Kestemnbach, H., Filho, W.J.B., *Microscopia Eletrônica de Transmissão e Varredura*, Associação Brasileira de Metais, **1994**.
132. Lee, W.B., Wu, S.Z., Song, M.S., *J. Mat. Eng. Performance* **1996**, 05 (05), 637
133. der Wal, A., Gaymans, R. J., *Polymer* **1999**, 40, 6067.
134. Muratoglu, O.K., Argon, A.S., Cohen, R.E., Weinberg, M., *Polymer* **1995**, 36 (25), 4771.
135. Muratoglu, O.K., Argon, A.S., Cohen, R.E., Weinberg, M., *Polymer* **1995**, .36 (25), 4787.
136. Van Krevelen, D.W., *Proprieties of Polymers*, 3<sup>a</sup> ed. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, **1990**.
137. Galeski, A., Argon, A.S., Cohen, R.E., ; *Macromolecules* **1992**, 21 (09), 2761.
138. Khan, A.S., Huang, S., *Continuum theory of plasticity*, New York: John Wiley & Sons, Inc., **1995**, p. 346.
139. Wickoff, H.R., *J. Polym. Sci.* **1962**, 62, 83.
140. Guenet, J.M., *Polymer* **1981**, 22, 313.
141. Nitta, K, Ishiburo, T, *J. Polym.Sci. Part B: Polym.Phys* **2002**, 40, 2018
142. Seguela R, Rietsch, F., *J. Mater. Sci. Lett.* **1990**. 4. 46
143. Brooks, N.W., Duckett, R.A., Ward, I.M., *Polymer* **1992**, 33 (9), 1872.
144. Pantani, R., Sorrentino, A., Speranza, V., Titomanlio, G., *Rheol. Acta* **2004**, 43, 107.
145. Mukherjee, A.K., Gupta, B.D., Sharma, P.K., *J. Macromol. Sci. – Rev. Macromol. Chem. Phys.* **1986**, C26 (3): 415.

- 
146. Groeninckx, G., Reynaers, H., Berghmans, H., Smets, G., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1980**, 18, 1311.
147. Verma, R., Marand, H., Hsiao, B., *Macromolecules* **1996**, 29, 7767.
148. Sun, T., Zhang, A., Li, F.M., Porter, R.S., *Polymer* **1988**, 29, 2115.
149. Ran, S.F., Wang, Z., Burger, C., Chu, B., Hsiao, B.S., *Macromolecules* **2002**, 35 (27), 10102.
150. Auriemma, F., Corradini, P., de Rosa, C., Guerra, G., Petraccone, V., *Macromolecules* **1992**, 25, 2490.
151. Nicholson, T.M., Davies, G.R., Ward, I.M., *Polymer* **1994**, 35 (20), 4259.
152. Bonart, R. *Kolloid-Z.* **1966**, **213**, **1**.
153. Yeh, G.S.Y., Geil, P.H., *J. Macromol. Sci. B*, **1967**, 1, 235
154. Yeh, G.S.Y., Geil, P.H., *J. Macromol. Sci. B* **1967**, 1, 251.
155. Asano, T., Balta-Calleja, F.J., Flores, A., Tanigaki, M. Mina, M.F.m Sawatari, C., Itagaki, H., Hatta, I., *Polymer*, **1999**, 40, 6475.
156. Galeski, A., Bartczak, Argon, A.S., Cohen, R.E., *Macromolecules* **1992**, 25, 5705
157. Fairclough, J.P.A., Hamley, I.W., Terrill, N.J., *Rad. Phys. Chem.* **1999**, 56, 159.
158. Santa Cruz, C., Stribeck, N., Zachmann, H.G., Baltá Calleja, F.J., *Macromolecules* **1991**, 24, 5980.
159. Liu, J., Geil, P.H., *J. Macromol. Sci. – Phys.* **1997**, B36 (1), 61.
160. Gehrke, R., Riekkel, C., Zachmann, H.G., *Polymer* **1989**, 30, 1582.
161. Koberstein, J.T., Stein, R.S., *J. Polym. Sci: Polym. Phys. Ed.* **1983**, 21, 2181.
162. Immergut, E., *Polymer Handbook*, Wiley, Nova Iorque, **1989**.